Über das Asphodelin

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität in Hamburg

vorgelegt von

HERBERT LENDZIAN
aus Allermöhe

Hamburg 1938

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Hansischen Universität auf Antrag von Herrn Professor Schlubach.

Hamburg, den 18. Dezember 1937.

Professor Dr. B. Klatt,
Dekan

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Druck: A. Preilipper, Hamburg 11, Admiralitätstraße 16. Fernruf: 36 50 89.

MEINEN ELTERN!

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität ausgeführt.

Ich danke meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. H. H. Schlubach, für die mir zuteil gewordenen Anregungen und Ratschläge.

Hamburg, im Februar 1937.

Herbert Lendzian.

INHALTSVERZEICHNIS.

1. Abschnitt: Einleitung 7

2. Abschnitt: Frühere Arbeiten über das Asphodelin 8

3. Abschnitt: Die Gewinnung und Untersuchung des Asphodelins 9

A. Die Verarbeitung des 1. Ansatzes 9

1. Gewinnung und Reinigung 9
2. Säurehydrolyse 11
3. Acetylierung 12
4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse .. 12

B. Die Gewinnung des reinen Asphodelins 14

1. Gewinnung und Reinigung 14
2. Triacetylasphodelin 15
3. Säurehydrolyse 15

C. Untersuchungen zur Klärung der Struktur des Asphodelins 16

1. Methylierung und Spaltung des Methylproduktes .. 16
2. Die Spaltprodukte des Trimethylasphodelins und ihr Mengenverhältnis 17

D. Ist Asphodelin nur aus Fruktose aufgebaut? 19

E. Mutmaßliche Struktur des Asphodelins 21

F. Zusammenfassung der Ergebnisse 23

4. Abschnitt: Beschreibung der Versuche 24

A. Die Substanz aus dem 1. Ansatz 24

1. Gewinnung und Reinigung (Vers. 1 bis 8) 24
2. Versuche zur Feststellung der Eigenart der Substanz (Vers. 9 bis 15) 27

B. Gewinnung und Reinigung des Asphodelins 29

1. Extraktion, Fraktionierung, Trocknungsversuche (Vers. 16 bis 19) 29
2. Triacetylasphodelin (Vers. 20 bis 24) 30

C. Eigenschaften 32

1. Säurehydrolyse (Vers. 25 bis 27) 32
2. Aldosewert (Vers. 28) 32

D. Trimethylasphodelin und seine Spaltprodukte 33

1. Methylierung (Vers. 29) 33
2. Spaltung des Trimethylasphodelins (Vers. 30) 35
3. Trennung und Reindarstellung der Spaltprodukte (Vers. 31 bis 37) 35

Die im Textteil eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis und die eingeklammerten Hinweise (Vers. ...) auf den Versuchsteil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548104_0082

1. Abschnitt:

EINLEITUNG.

Die Kohlenhydrate treten uns nur in ihren einfachsten Vertretern als Verbindungen entgegen, die der chemischen Forschung ohne nennenswerte Schwierigkeiten zugänglich sind.

Wenn z w e i Hexosen zusammentreten, so bildet sich ein Disaccharid. Der Vorgang ist völlig durchsichtig. Wir sagen: durch den Austritt von Wasser ist in jedem Molekül eine Valenz frei geworden, die zur gegenseitigen Bindung führt. Dann klafft eine große Lücke. Wir haben auf einmal Substanzen vor uns, die plasmaähnlichen oder auch kolloiden Charakter tragen. Obgleich wir wissen, daß auch sie aus einzelnen Hexosen aufgebaut sind, können wir obigen Satz nicht unbedingt anwenden. Und wenn schon, so vermittelt er uns doch kein richtiges Bild von der Molekülgestalt der höheren Kohlenhydrate. Bei einem verwandten Gebiete, den Eiweißstoffen, liegen die Verhältnisse ähnlich: die Aminosäuren, noch verhältnismäßig einfach zu erforschen, und die Eiweißstoffe, die Träger des Lebens.

In beiden Fällen fällt uns ein empfindlicher Mangel auf: wir kennen keine einwandfrei definierten Zwischenstufen. Wohl haben wir solche im Falle Kohlenhydrate in einigen Fruktosanen gefunden — und dies kennzeichnet ihre Bedeutung —, aber ihr Feinbau ist uns unbekannt. Soweit wir bis jetzt urteilen können, scheinen sich einige immer wiederkehrende Fruktosebautypen herauszuschälen. Dies ließe eine interessante Gedankenbrücke zu den Eiweißstoffen zu: was hier die Aminosäuren bedeuten, bedeuten bei den Kohlenhydraten die Fruktosebautypen; so wäre vielleicht die Frage nach einem gemeinsamen Bauprinzip der Kohlenhydrate und Eiweißstoffe berechtigt.

Hierin ist die Bedeutung der Fruktosane aber noch nicht erschöpft. Der lebenswichtigste Prozeß, die Assimilation, ist für uns heute noch in völliges Dunkel gehüllt. Wir kennen nur die Ausgangsstoffe und Fertigprodukte. Welches sind die Zwischenstufen? Alles deutet darauf hin, daß sie in den Fruktosanen zu suchen sind. Vielleicht steht damit im Zusammenhang die labile Natur der Fruktofuranose, und daß es gerade dieser Baustein ist, der uns in vielen „Reserve“kohlenhydraten entgegentritt.

Nicht zuletzt wollen wir an den Fruktosanen jene Arbeitsmethoden finden und ausgestalten, die uns bei der Konstitutionsaufklärung der höchsten Kohlenhydrate und wohl auch der Eiweißstoffe zum Ziele ver-

helfen sollen. Denn das ist heute wohl unbestritten, die Arbeitsmethoden für die kristallisierbaren und destillierbaren Substanzen können nicht auf jene übertragen werden.

Einen Schritt in diese Richtung tat Haworth, indem er eine Methode der Spaltung methylierter Zucker ausgestaltete. Andere Forscher folgten, besonders Schlubach verfeinerte die Methode, um so endlich Licht in dieses Gebiet zu bringen. Ich will hier keine Aufzählung oder Kritik schon bestehender Strukturtheorien bringen, darüber ist schon viel geschrieben worden. Ich will auch keine neue hinzufügen. Was sagen uns schließlich eine Handvoll Verbindungen, wenn es davon vielleicht Dutzende gibt? Im Vordergrund steht jetzt wohl die Aufgabe, Material zu sammeln und die Ergebnisse vorurteilsfrei zu vergleichen.

Durch das eben Gesagte ist die Bedeutung vorliegender Arbeit klar umrissen. Um Gesetzmäßigkeiten zu erkennen, müssen wir möglichst viele Substanzen untersuchen. Zu den schon bekannten und untersuchten, wie Graminin, Sinistrin, Irisin, Triticin usw., tritt das Asphodelin aus den Knollen der syrischen Pflanze Asphodelus albus, einem Mitglied der Liliaceen. Ich wähle diesen Namen, weil er bereits für diese Substanz gebraucht ist (Wehmer's Pflanzenstoffe, Ergänzungsband 1935).

2. Abschnitt:

FRÜHERE ARBEITEN ÜBER DAS ASPHODELIN.

Schon einige Jahrzehnte beschäftigten sich verschiedene französische Forscher (Roguin, Clerget, Chevastelon, Sarvini) mit der Gewinnung eines Kohlenhydrates aus Asphodelus albus. Sie alle stellten fest, daß es eine dem Inulin ähnliche, aber mit ihm nicht identische Substanz ist. In den Jahren 1927 und 1931 veröffentlichten Colin und Neyron einige Arbeiten über ein Kohlenhydrat aus Asphodelusarten, das sie Asphodelosid nannten (4, 5, 21).

Hiernach stellte das Kohlenhydrat ein weißes, schwach süßlich schmeckendes Pulver dar, sehr leicht löslich in Wasser und stark hygroskopisch. Auch seine Löslichkeit in Alkohol war nicht unbeträchtlich. Es besaß eine bemerkenswerte Hitzebeständigkeit: 3 Stunden auf 120° erhitzt, bräunte es sich kaum. Molekulargewicht (kryoskopisch) 700—900, $[\alpha]_D$ —18°. Beim Abkühlen der sirupösen Lösung schieden sich mikroskopische Körnchen ab. Die Substanz war leicht hydrolysierbar, die spez. Drehung fiel dabei auf —67°.

Belval (3) isolierte aus Lycoriszwiebeln zwei Kohlenhydrate, die er Fruktosid A und Fruktosid B nannte. Er gab folgende Konstanten an: Fruktosid A wenig hygroskopisch, wenig löslich in kaltem Wasser, $[\alpha]_D$ —34°, nach Hydrolyse mit Salzsäure —81°, Mol.-Gew. (kryosk.) 1350. Fruktosid B leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol von 80°, $[\alpha]_D$ —19°, nach Hydrolyse mit Salzsäure —67°, Mol.-Gew. 600. Fruktosid B sollte vielleicht mit dem Asphodelosid identisch sein.

Colin und Neyron gewannen die Substanz über das Bariumsalz. Dieses wurde dann mit Kohlendioxyd zersetzt und der frei gewordene Zucker mit Alkohol ausgefällt. Die weitere Reinigung geschah (unter großen Verlusten) durch Dialyse. Die auf diese Art gewonnene Substanz war durch Alkohol nicht weiter zu fraktionieren, auch nicht in Form des Bariumsalzes.

Das Asphodelosid war durch Brom und Jod oxydierbar. Das verbrauchte Jod im Hydrolysat des Zuckers betrug 14 bis 15%, berechnet auf Totalzucker, was einem etwa ebenso hohen Aldosewert entspricht. Die Forscher schlossen hieraus auf die Anwesenheit eines Aldehydzuckers, wahrscheinlich Glukose, und zwar 1 Teil Glukose auf 5 oder 6 Teile Fruktose.

Zur Erhärtung ihrer Ansicht setzten sie zu dem Hydrolysat Emulsin und Methanol hinzu. Nach einigen Tagen war das Reduktionsvermögen um 12% gefallen und die spez. Drehung von —67° auf —85°. Sie erklärten dies durch Überführung der im Hydrolysat enthaltenen Glukose in β-Methylglukosid. Tatsächlich konnten sie aus einer ähnlichen Lösung auf diese Art einige Kristalle vom Smp. 102—104° erhalten.

3. Abschnitt:

DIE GEWINNUNG UND UNTERSUCHUNG DES ASPHODELINS.

A. Die Verarbeitung des 1. Ansatzes.

1. Gewinnung und Reinigung.

Zur Verarbeitung gelangten 12 kg Knollen, die ungefähr im Januar gesammelt waren. Das Kohlenhydrat zog ich, wie in Versuch 1 beschrieben, mit Wasser aus und fällte es hieraus mit Alkohol. Ich legte großen Wert auf Schonung der Substanz, sowohl bei der Extraktion als auch bei der Reinigung, d. h. ich bewahrte sie möglichst vor Säuren, Alkalien und hoher Temperatur. Nach der Enteiweißung war die Lösung der Substanz kurze Zeit schwach essigsauer. Um nicht zu viel Salze als Verunreinigung zu erhalten, verzichtete ich auf Neutralisation. Spätere Erkenntnisse (Vers. 13) zeigten, daß dies völlig unbedenklich war.

Ich erhielt ungefähr 120 g von der Drehung —10°, sowie 400 g, die ungefähr +4° drehten. Eine kleine Fraktion von 9 g schien kristalline Eigenschaften zu haben. Ich untersuchte sie für sich und fand, daß es Asparagin war (Vers. 2). Dieses war in einigen Mitgliedern der Liliaceen bereits gefunden worden (Wehmer, Pflanzenstoffe).

Das Rohprodukt erwies sich noch stark eiweißhaltig (geprüft nach Lassaigne), weshalb ich erst einmal enteiweißte (Vers. 3). Es gelang mir aber nicht, die Substanz stickstofffrei zu bekommen. Ich führte dies auf verschlepptes Asparagin zurück, welches mit dem Zucker zugleich durch Alkohol ausgefällt wurde. Denn wie ich bei der späteren Fraktionierung

merkte, schienen die schwerstlöslichen Fraktionen anfangs als kristallinische Körnchen auszufallen (vgl. Colin), worauf dann der typische Schleier des gefällten Kohlenhydrates folgte. Es gelang mir aber nie, kristallinische Fraktionen vorne abzutrennen. Versuche zum Ausfrieren des Asparagins führten ebenfalls zu keinem Erfolg.

Dieses war aber nicht die einzige Schwierigkeit, welche mir bei der Reinigung der Substanz begegnete. Ich komme auf weitere Schwierigkeiten nachher noch zu sprechen.

Die Fraktionierung nahm ich vor durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Die Fällung trat anfänglich als Trübung auf, die sich im Laufe eines Tages als dicker Sirup absetzte (Vers. 4). Die Substanz begann in 30- bis 50prozentiger Lösung bei einer Alkoholkonzentration von etwa 70% auszufallen. Wollte ich ungefähr 80% der ursprünglichen Substanz wieder ausfällen, so mußte ich Alkohol bis zu 90% hinzusetzen. Hierdurch wurde die Fraktionierung natürlich ungünstig beeinflußt. Ging ich von verdünnteren Lösungen aus, so fiel wieder kein Zucker aus. Dies war durch die Alkohollöslichkeit der Substanz bedingt. Unter diesen Umständen war eine Reinigung natürlich äußerst schwierig. Das Ausfällen nahm ich portionsweise vor. Die zuerst ausfallenden Fraktionen zeigten immer die niedrigste Drehung. Ich mußte also, um reine Substanz zu erhalten, auf die niedrigste Drehung hinarbeiten. Fraktionen, die tiefer als —10° drehten, stellte ich einstweilen zurück. Zur Feststellung der Drehung behandelte ich die Substanzen folgendermaßen vor: 1 bis 2 g einmal mit 50 ccm Wasser abgedampft (Vers. 6), im Vakuum bei 40° vorgetrocknet, bis ich sie zerstoßen konnte, und dann noch 2 Stunden bei 60° im Hochvakuum.

Die Substanz war stark hygroskopisch, so daß ein Pulverisieren nicht möglich war. Ich konnte sie nur in grob zerstoßenem Zustand trocknen. Wie ich später fand, machte dieser Umstand es unmöglich, konstante Drehwerte zu erhalten. Dies war die zweite Schwierigkeit, die ich oben andeutete. Ich nehme an, die Schwankungen hatten folgenden Grund: die Substanz hielt Lösungsmittel, wie Alkohol und besonders Wasser, sehr beharrlich fest und gab das Wasser erst weit über 100° restlos ab, je nach den Fällungsbedingungen und dem physikalischen Zustand. Die Trocknungsversuche in Versuch 5 beleuchten diese Umstände genauer. Danach ist anzunehmen, daß durch länger als 10stündiges Trocknen bei hoher Temperatur die Drehung noch um ein paar Grade fällt. Der Alkohol war durch einmaliges Abdampfen mit Wasser zu entfernen (Vers. 6). Ähnliche Schwierigkeiten, anhaftendes Lösungsmittel zu entfernen, um reproduzierbare Drehwerte zu erhalten, hatte Loop bei der Reinigung des Sinistrins (20).

Nach Untersuchung von 100 Fraktionen erhielt ich etwa 80 g Substanz, die zwischen —13 und —17° drehten. Sie war ziemlich braun gefärbt, da ein begleitender Farbstoff (aus den Knollen stammend) sich ebenfalls in den zuerst ausfallenden Fraktionen anreicherte. Diese 80 g fällte ich wiederum um, indem ich so wenig wie möglich Substanz in Lösung ließ. Die Tabelle zeigt das Ergebnis (ich führe nur die abgetrennten Mutterlaugen an):

Nr.	$[\alpha]_D$	Menge in g
1	—3,9°	4,5
2	—9,5°	3,7
3	—10,3°	2,9
4	—12,8°	2,6
5	—15,9°	1,3
6	—18,9°	1,4
7	—16,3°	1,5
8	—18,3°	1,5
9	—	1,3
10	—20,3°	1,0
11	—19,9°	1,0
12	—19,7°	1,0
13	—20,7°	0,8

Die Hauptmenge der Substanz drehte jetzt —21,2°. Weitere Fraktionierung brachte keine Erfolge mehr. Hauptmenge und Mutterlauge drehten gleich. Diese Methode der Reinigung war also erschöpft.

Als spez. Drehung der Substanz gebe ich —25° an, da ich wiederholt Fraktionen erhielt, die zwischen —24° und —25° drehten. Teilte ich diese dann wieder auf, so erhielt ich auch wieder Drehungen, die um einige Grade höher lagen, aber keine unter —25°. Nach dem oben Gesagten ist dieses Schwanken ja auch erklärlich.

Die Substanz war immer noch stickstoffhaltig (geprüft nach Lassaigne). Den Grund dafür gab ich bereits oben an. Ich enteiweißte die Substanz noch einmal wie in Versuch 3 beschrieben. Mit Bleiacetat fiel nichts mehr, aber der Stickstoffgehalt blieb. Da die Alkoholfraktionierung erschöpft war, betrachtete ich die Substanz jetzt als einheitlich (Vers. 7), obgleich sie noch einen beträchtlichen Aschegehalt aufwies (Vers. 8). Durch Verluste war die Menge der Substanz jetzt auf 10 g zusammengeschmolzen, so daß eine weitere Fraktionierung aussichtslos erschien.

2. Säurehydrolyse.

Mit der nun gewonnenen Substanz versuchte ich ihre Eigenart zu ermitteln. Die spez. Drehung gab ich bereits an. Sie ist im allgemeinen und in diesem Fall besonders ein unsicheres Kriterium. Eine spez. Drehung ohne nähere Angabe der Vorbehandlung, Darstellungsmethode, Trocknung usw. der Substanz erscheint mir völlig wertlos. Es ist unbedingt erforderlich, nähere Bedingungen anzugeben, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Da nun aber die verschiedenen Forscher die Substanzen verschieden behandeln, bildet die spez. Drehung keine gute Vergleichsgrundlage.

Knoop (17) hat als weitere Konstante die Halbumsatzzeit (H.U.Z.) unter Normalbedingungen bei der Säurehydrolyse eingeführt. Ich benutzte hierfür eine Substanz, die —23,4° drehte (2 Std. bei 60° im H.V. getrocknet) und einen Reduktionswert von 4,1% zeigte, ferner die von Knoop angegebene Fruktosetabelle (Vers. 13). Da die H.U.Z. ebenso wie die spez. Drehung von der Vorbehandlung abhängig ist, behandelte ich

die Substanz vor, wie bei der spez. Drehung angegeben. Es ergab sich eine H.U.Z. von 480 Minuten, ein Wert, der für hochmolekulare Kohlenhydrate sehr hoch liegt.

Gleichzeitig verfolgte ich den Verlauf der spez. Drehung während der Säurehydrolyse (Vers. 15); hiernach wurde eine 50prozentige Spaltung nicht erreicht. Diese Tatsache wird uns später noch beschäftigen.

Ich bestimmte auch den Aldosewert (Vers. 14) nach Auerbach-Bodländer (1) während der Hydrolyse, der um 13% herum lag.

3. Acetylierung.

Das Acetat sollte mir die Möglichkeit geben, auf diesem Wege zu reiner Substanz zu gelangen, denn der aus dem Acetat zurückgewonnene Zucker müßte dieselben Eigenschaften zeigen, wie der durch Alkoholfraktionierung gewonnene. So hätte ich einen zusätzlichen Beweis für die Einheitlichkeit gehabt. Materialmangel erlaubte mir nicht, diese Aufgabe durchzuführen. So stellte ich nur das Acetat her (Vers. 9).

Zu seiner Darstellung benutzte ich die von Haworth beim Acetylieren des Inulins angewendete Methode (11). Die Substanz löste sich aber nicht in Pyridin, nicht nach langem Schütteln und auch nicht durch Temperaturerhöhung während der Acetylierung. Die Ausbeuten bewegten sich um 50% herum.

Ein Acetylierungsversuch in wäßrigem Pyridin mißlang (Vers. 10).

Das Acetat ließ sich gut reinigen durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther (Vers. 11). Ich gelangte so zu einem schneeweißen Produkt mit der spez. Drehung —7,5° (c = 1,35; Chlf.; 2 dm; 2 Std. bei 40° im H.V. getrocknet). Der Acetylgehalt betrug 44,9%, während die Theorie für ein Triacetylhexosan 44,8 verlangt. Das Acetat war löslich in Methanol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Pyridin und unlöslich in Petroläther, Äther, Äthylalkohol und Wasser. Eine Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne fiel völlig negativ aus. Es gelang also, durch Acetylierung stickstofffreie Substanz zu erhalten.

Im allgemeinen sind Ester beständiger als die zugehörigen Säuren oder Alkohole. Hier war es umgekehrt, das Acetat zeigte eine große Hitzeempfindlichkeit (Vers. 12).

4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

Ich fasse noch einmal die Ergebnisse zusammen. Die von mir aus den Knollen von Asphodelus albus gewonnene Substanz war sehr leicht löslich in Wasser, sehr hygroskopisch und ziemlich löslich in Alkohol. Die spez. Drehung betrug —25° (W.). Die Substanz war sehr hitzebeständig; bei einer 10stündigen Erhitzung auf 100° trat nicht der geringste Abbau ein (Vers. 5). Dieses läßt auf einen niedrigmolekularen Bau schließen. Ich betone, daß die Substanz nicht rein war, sie enthielt noch Stickstoff und einen beträchtlichen Prozentsatz Asche. Der Stickstoffgehalt rührte wahrscheinlich von Asparagin her, während der hohe Aschegehalt nur durch anorganische Salze erklärt werden kann, die bei der Extraktion der Knollen aus dem Leitungswasser in die Substanz gelangt waren. Eine Abtrennung bei der Fraktionierung gelang mir nicht wegen der unter 1. geschilderten Fällungsbedingungen.

Die von mir erhaltene Substanz ist vielleicht mit Colins Asphodelosid identisch, nur vermute ich, daß Colin ein noch unreineres Produkt in Händen gehabt hat, wie ich aus der höheren spez. Drehung schließe. Denn diese liegt ohne Zweifel tiefer. Selbst wenn man Schwankungen durch verschiedene Wassergehalte annimmt, können diese kaum 6 bis 7° betragen. Es gibt aber noch eine andere Erklärung für die spez. Drehung von —18°. Bei der Fraktionierung beobachtete ich, daß Fraktionen, die —16° bis —18° drehten, sich schlecht aufteilen ließen und so eine einheitliche Substanz vortäuschten. Koenig (18) beobachtete dasselbe beim Graminin. Es ist möglich, daß Colin unglücklicherweise eine solche Substanz in Händen hatte.

Ich muß hier schon auf eine andere Schwierigkeit hinweisen, die bei der Gewinnung des Asphodelins eine wichtige Rolle spielt. Je nach der Erntezeit der Knollen erhält man verschiedene Substanzen. Das Asphodelin, wie ich es in den Abschnitten B und C beschreiben werde, ist wahrscheinlich nur im Herbst in den Knollen vorhanden, wenn die Pflanze gerade die Hauptmenge an Reservestoffen aufgespeichert hat. Durch den weiteren Lebensprozeß und die dadurch bedingte Verarbeitung der Reservestoffe tritt dann ein Abbau ein, so daß man beispielsweise im Januar eine andere Substanz findet als im Herbst. Colin gibt leider nicht an, wann seine Knollen geerntet wurden. Nach seiner Angabe ist die günstigste Zeit der Ernte nach der Vegetationsperiode, also ebenfalls im Spätherbst.

Im übrigen ist Colins Reinigung der Substanz unzulänglich. Die physikalische Beschaffenheit, das starke Adsorptionsvermögen usw. der höheren Kohlenhydrate erfordern die völlige Erschöpfung einer Fraktionierungsmethode. Colin schreibt zwar, daß eine weitere Fraktionierung durch Alkohol nicht möglich gewesen wäre. Mir scheint aber, die oben erwähnte „Fraktionierungslücke" hat ihn darüber getäuscht. Anfänglich reinigte Colin durch Dialyse. Wie aus Versuchen in diesem Laboratorium hervorging, scheint sich diese Methode für Fruktosane wenig zu eignen.

In bezug auf den niedrigmolekularen Charakter der Substanz stimme ich Colin zu. Ich schließe dies einmal aus der großen Hitzebeständigkeit, die bei einem hochmolekularen Polyfruktosan noch nicht beobachtet wurde (vgl. besonders Inulin), zum anderen aus der für ein hochmolekulares Polyfruktosan schweren Hydrolisierbarkeit, denn die H.U.Z. beträgt 480 Minuten (Colin bezeichnet die Substanz als leicht hydrolysierbar, er hydrolysierte allerdings bei 100°, wo die Reaktionsgeschwindigkeit ja weit größer ist). Mit dieser H.U.Z. nähert sich meine Substanz dem von Knoop dargestellten Dilävan (16). Als Molekulargewicht (kryoskopisch) gibt Colin 700 bis 900 an, das entspricht etwa 4 bis 5 Hexoseeinheiten, während er nach den Hydrolysenergebnissen 6 bis 7 Einheiten annimmt. Ich erhielt Werte um 390 herum. Schon das Schwanken der Werte bei solchen Messungen zeigt uns, daß die Ergebnisse unzuverlässig sind. Im übrigen verweise ich auf die Arbeiten von Fredenhagen, Haworth und Loop (7, 14, 20), worin deutlich gezeigt ist, daß durch diese Methode die wirkliche Molekulargröße nicht ermittelt wird. Bei der Hydrolyse stellte

ich einen Aldosewert von 13% fest, der auf eine Molekulargröße von 8 Einheiten schließen läßt. Auf jeden Fall ist als gesichert anzunehmen, daß die Substanz niedrigmolekularer ist als die bisher gefundenen Kohlenhydrate Graminin, Sinistrin usw.

Wie steht es nun mit dem Aldosewert? Colin und auch ich fanden ihn übereinstimmend um 13% herum. Das entspricht etwa 1 Teil Aldose auf 7 Teile Fruktose. Daß Aldose im Hydrolysat auftritt, steht wohl außer Zweifel. Eine Stütze hierfür stellt der Endwert der Hydrolyse, nach der Drehung gemessen, dar. Colin fand —67°, ich —60°. Der theoretisch mögliche Endwert beträgt (auf die Einwaage bezogen) —103°, wenn man voraussetzt, daß nur Fruktose auftritt. Aber dieser Wert wird nie erreicht, weil während der Hydrolyse stets Zersetzungsprodukte auftreten, die eine andere Drehung aufweisen. Liu gelang es beim Irisin, ein solches teilweises Abbauprodukt experimentell zu fassen (19). Hierdurch wird aber wohl kaum der Stillstand der Drehung bei —60° erklärt, und wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir hierfür das Auftreten der positiv drehenden Glukose verantwortlich machen. Aufschluß darüber könnte uns der fermentative Abbau geben.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist aber nicht die Frage zu klären, ob außer Fruktose noch ein anderer Baustein am Aufbau des Moleküls beteiligt ist. Es könnte ja auch der Fall vorliegen, daß die Substanz ein Gemisch zweier sehr ähnlicher Hexosane darstellt. Um diese Frage zu klären, wurde ein neuer Ansatz Knollen verarbeitet, wovon im nächsten Abschnitt die Rede sein wird.

B. Die Gewinnung des reinen Asphodelins.

1. Gewinnung und Reinigung.

Diesmal benutzte ich als Ausgangsmaterial 16 kg Knollen, im Spätherbst geerntet. Die Extraktion erfolgte wie beim 1. Ansatz in Versuch 1 beschrieben (Vers. 16). Ich erhielt 1100 g einer durchschnittlich —8° drehenden Substanz und 430 g von der Drehung +1°. Asparagin fand ich diesmal nicht, wohl aber die Erscheinung der anfänglich in Körnchenform ausfallenden schwerstlöslichen Fraktionen. Vielleicht ist im Spätherbst weniger Asparagin in den Knollen vorhanden als im Januar.

Über die Fraktionierung (Vers. 17), Löslichkeitseigenschaften und Fällungsbedingungen gilt dasselbe wie das bei der Reinigung der Substanz aus dem 1. Ansatz Gesagte. Auch hier gestaltete sich die Reinigung äußerst schwierig. Der Stickstoffgehalt war auch diesmal durch Fraktionierung nicht zu entfernen. Äußerlich betrachtet hatte die Substanz dieselben Eigenschaften wie die aus dem 1. Ansatz.

Zur Ermittelung der Drehung beschritt ich jetzt folgenden Weg: 1 g Substanz dampfte ich mit 50 ccm Wasser ab, trocknete im Vakuum bei 60° vor, bis ich sie zerstoßen konnte. Hierauf zerrieb ich sie in einem Glasköibchen mit einem breitgedrückten Glasstab 20 Minuten lang und trocknete 2 Stunden bei 100° im Hochvakuum. Erstaunlicherweise zog sie bei dieser Operation kein Wasser an, während sie beim Pulverisieren in der Reibschale schon nach einer Minute klebte. Wie aus den Trock-

nungsversuchen (Vers. 18) hervorgeht, erreichte ich dadurch konstantere Drehungen; Schwankungen bis zu einem Grad waren aber immer noch unvermeidlich.

Durch völlige Erschöpfung der Alkoholfraktionierung gelangte ich zu einer Substanz mit der spez. Drehung —30,5°, die sich nicht weiter aufteilen ließ (Vers. 19). Sie war noch stickstoffhaltig (geprüft nach Lassaigne) und zeigte einen Reduktionswert von 1,4% (Vers. 25).

2. Triacetylasphodelin.

Um einen weiteren Beweis für die Einheitlichkeit des Asphodelins zu haben, stellte ich das Acetat her, um durch Verseifung desselben den Zucker zurückzugewinnen. Dieser mußte naturgemäß dieselben Eigenschaften zeigen wie der durch Alkoholfraktionierung gewonnene, vorausgesetzt, daß bei der Acetylierung keine Molekularveränderung eingetreten war.

Zur Darstellung des Acetats (Vers. 20) benutzte ich wieder die durch Haworth beim Inulin angewandte Methode (11). Wieder löste sich die Substanz nicht in Pyridin, weder beim Erwärmen, Schütteln, noch tagelangem Stehen. Die Unlöslichkeit lag aber nur an dem Verteilungszustand der Substanz. Hätte ich sie staubfein pulvern können, so wäre sie in Lösung gegangen, denn ich erreichte dies schließlich beim 4. Ansatz dadurch, daß ich sie mit Pyridin übergoß, Glaskugeln hinzugab und das Ganze einige Stunden auf der Schüttelmaschine schüttelte. Durch zeitweiliges Erwärmen auf 60° brachte ich die Substanz fast ganz in Lösung. Die Ausbeute war wesentlich höher als beim 1. Ansatz.

Die Reinigung des Acetats geschah wieder wie früher durch Fraktionierung mit Benzin-Petroläther (Vers. 21). Ich fällte stets in der Kälte aus etwa 10- bis 15prozentiger Lösung. Aus 260 g Rohacetat erhielt ich so 85 g einer reinweißen Substanz, die —16,5° drehte und sich nicht weiter aufteilen ließ (Vers. 22, 28). Eine Prüfung nach Lassaigne auf Stickstoff fiel negativ aus. Es ist wiederum auffällig, daß die spez. Drehungen von Acetat und Zucker nicht mit denjenigen aus dem 1. Ansatz übereinstimmten, wo ich doch meinte, dieselbe Substanz in Händen zu haben. Durch Verseifung des stickstofffreien Acetats mußte ich nun reines Asphodelin erhalten. Ich verseifte nach der Vorschrift von Zemplén (26), die sich auch für höhere Kohlenhydrate geeignet erwies (Vers. 23). Das regenerierte Asphodelin war ein weißes Pulver, zeigte die spez. Drehung —31,0° und erwies sich als einheitlich (Vers. 24). Der Reduktionswert betrug 0,35% (Vers. 25) und der Aldosewert 0,4% (Vers. 28). Die spez. Drehungen des über das Acetat gereinigten Asphodelins und des durch Alkoholfraktionierung gewonnenen stimmen befriedigend überein. Ich gebe ersterer den Vorzug, weil die Substanz reiner, vor allem stickstofffrei war.

3. Säurehydrolyse.

Die hydrolytische Spaltung durch Säure gab mir nun die Gewißheit, daß es sich um eine ganz andere Verbindung handeln müßte, als die aus dem 1. Ansatz gewonnene. Ich benutzte zur Hydrolyse nur das aus dem Acetat zurückgewonnene Asphodelin, da das durch Alkoholfraktionierung

erhaltene doch nicht rein war. Ich führte die Hydrolyse wieder nach den Normalbedingungen von Knoop (17) durch (Vers. 26), an einer wie für die spez. Drehung vorbereiteten Substanz, und fand eine H.U.Z. von 288 Minuten im Gegensatz zu früher von 480. Auch der Endwert der hydrolytischen Spaltung lag bedeutend höher, bei 92%. Es konnte sich also keineswegs um dieselbe Substanz handeln.

Der Drehungsverlauf während der Hydrolyse (Vers. 27) gab ebenfalls ein anderes Bild: der beim 1. Ansatz erreichte Endwert von —60° erhöhte sich auf —80°, was einer 67prozentigen Spaltung entsprach.

Übereinstimmend mit der Substanz aus dem 1. Ansatz erhielt ich wieder einen hohen Aldosewert von 10% (Vers. 28). Dieser trat erst im weiteren Verlauf der Hydrolyse auf (nicht vor 200 Min.) und erreichte nach spätestens einem Tag seinen höchsten Wert. Ich komme auf die Versuche zur Klärung des Aldosewertes noch eingehender zu sprechen.

C. Untersuchungen zur Klärung der Struktur des Asphodelins.

1. Methylierung und Spaltung des Trimethylasphodelins.

Die Methylierung des Asphodelins führte ich durch nach der von Haworth beim Methylieren von Inulin gegebenen Vorschrift (11). Zur Verfügung standen mir 37 g reinen Acetats, woraus ich 20 g Trimethylasphodelin herstellte mit einem Methoxylgehalt von 45,4% (Vers. 29). Die Theorie verlangt für ein Trimethylhexosan 45,6%. Die Reinigung erfolgte durch einmaliges Umfällen aus Benzol mit Petroläther.

Das Trimethylasphodelin stellte einen zähen, braunen Sirup dar von der spez. Drehung —33,3° (c = 0,84; 1 dm; Bzl.; 1 Std. bei 60° im H.V. getrocknet). Es war löslich in Chloroform, Benzol und Aceton und unlöslich in Wasser und Petroläther.

Das Acetat methylierte ich in drei Ansätzen, brachte aber in keinem Fall den Methoxylgehalt durch eine Operation auf 45%. Es passierte mir sogar, daß, um dieses zu erreichen, ich einen Ansatz viermal methylierte und hierbei die Substanz der Zersetzung anheimfiel. Die Ursache konnte ich nicht ergründen. Eine beginnende Zersetzung zeigte sich auch nach dreimaligem Methylieren des 2. Ansatzes. Meines Wissens ist etwas Ähnliches bei einem anderen Kohlenhydrat noch nicht beobachtet worden. Ich methylierte nun den 2. Ansatz nach Purdie mit Methyljodid und Silberoxyd weiter und zeigte, daß der Methoxylgehalt nicht über 45,6% hinausging.

Die Spaltung des Trimethylasphodelins nahm ich nach der Vorschrift von Haworth und Learner (10) vor mit 1prozentiger Oxalsäure in 70prozentigem Alkohol (Vers. 30). Um das Mengenverhältnis der Spaltprodukte gut bestimmen zu können, extrahierte ich diese bei der nun folgenden Trennung stets vollständig, um selektive Verluste durch Adsorption zu vermeiden. Ich erhielt 19,5 g eines braunen Sirups.

Eine Bestimmung nach Auerbach-Bodländer ergab einen Aldosewert von 13,9% (berechnet auf Einwaage).

2. Die Spaltprodukte des Trimethylasphodelins und ihr Mengenverhältnis.

Um die Spaltprodukte besser trennen zu können, war es wünschenswert, ihre Siedepunkte weiter auseinanderzuziehen. Ich erreichte dies durch Methylierung der Spaltprodukte an den reduzierenden C-Atomen nach der Vorschrift von Haworth und Mitchell (9, Vers. 31) und darauf folgende Benzoylierung der dann noch freien Hydroxylgruppen nach Schlubach und Moog (23, Vers. 32). Eine Probe des Benzoylesters wurde mit Wasser geschüttelt, der wäßrige Auszug reagierte völlig neutral auf Lackmus. Es war also wahrscheinlich Benzoesäure als Verunreinigung nicht vorhanden.

Die Trennung des erhaltenen Gemisches erfolgte dann durch Destillation im Hochvakuum in einem von Koenig im Schlubachschen Laboratorium konstruierten Apparat (Vers. 33). Ich erhielt 4 Fraktionen, die ich in folgendem Schema wiedergebe. Fraktion 4 stellt den Rückstand dar.

	Spaltprodukte			
Nr.	1	2	3	4
Menge	2,95 g	0,66 g	15,34 g	4,3 g
n_D	1,4741	1,4600	1,4934	—
OCH_3	36,4%	46,9%	35,4%	21,2%

Die theoretischen Methoxylgehalte sind:

für Tetramethylmethylhexosid	62,0%
für Trimethylbenzoylmethylhexosid	36,5%
für Dimethyldibenzoylmethylhexosid	21,6%

Wie aus den Versuchsdaten hervorgeht, handelt es sich deutlich um drei verschiedene Spaltprodukte, und zwar um Dimethyldibenzoylmethylhexosid, Trimethylbenzoylmethylhexosid und wahrscheinlich Tetramethylmethylhexosid. Es galt nun, die ihnen zugrunde liegenden Methylhexosen sauber herauszuarbeiten. Ich erhielt, um das Ergebnis vorwegzunehmen, eine Di-, Tri- und Tetramethylhexose. Wegen der leichten Flüchtigkeit der Fraktionen 1 und 2 unterwarf ich sie nur jeweils einer kurzen Trocknung bei 40° im Vakuum.

Für eine Pentamethylfruktose waren die Brechungsexponenten der Fraktionen 1 und 2 zu hoch und die Methoxylgehalte zu niedrig. Beide Fraktionen waren verunreinigt durch eine Substanz, für die ich wahrscheinlich machen konnte, daß es Benzoesäureäthylester war (Vers. 33). Dadurch können auch die zu hohen Brechungsexponenten und die zu niedrigen Methoxylgehalte erklärt werden. Als Grund seines Entstehens nehme ich folgendes an: nach der Benzoylierung der Methylhexoside versetzte ich das Reaktionsgut mit Äther. Dieser ist aber immer alkoholhaltig. Aus Alkohol und unverseiftem Benzoylchlorid kann sich der Ester gebildet haben.

Ich ging auch bei der Reindarstellung der Tetramethylfruktose (Vers. 34) von der Voraussetzung aus, daß die Fraktionen 1 und 2 nur aus

Pentamethylfruktose und Benzoesäureester bestünden. Um die reine Pentamethylfruktose zu erhalten, mußte ich also den Ester entfernen. Dies gelang dadurch, daß dieser mit Wasserdampf flüchtig war. Das Destillat war optisch inaktiv, enthielt also keine Pentamethylfruktose. Diese extrahierte ich aus dem Rückstand mit Chloroform, dampfte dieses ab und destillierte im Hochvakuum. Ich gelangte so zu einem klaren und farblosen Destillat mit 60% Methoxyl.

Um zur Tetramethylfruktose zu gelangen, mußte ich noch die Methylgruppe am C-Atom 2 abspalten (Vers. 34). Durch die Hochvakuumdestillation gelangte ich zu einem klaren und farblosen Destillat mit 48,5% Methoxyl (theor. für Tetramethylfruktose 52,5%). Wegen der geringen Menge mußte ich auf weitere Reinigung verzichten. So hatte ich also die Tetramethylfruktose als Spaltprodukt über zwei Stufen charakterisiert. Ich erhielt folgende Konstanten:

$n_D = 1{,}4510$
$[\alpha]_D = +21{,}8°$ (c = 1,10; 1 dm; Chlf.)
Aldosewert = 0,8%

Es handelt sich also um die bekannte 1,3,4,6-Tetramethylfruktose, die bisher bei allen Poly-Fruktosanen gefunden wurde. Die Konstitution wurde von Haworth geklärt (8).

Im Gegensatz zur Tetramethylfruktose konnte ich die Tri- und Dimethylhexose über 3 Stufen charakterisieren, weil hier erst die Benzoyl- und dann die Methylgruppen abgespalten werden mußten.

Die Trimethylhexose gewann ich aus Fraktion 3 (Vers. 35). Diese stellte schon ziemlich reines Trimethylbenzoylmethylhexosid dar, obgleich die Fraktion gelb und etwas trübe war. Ich entbenzoylierte nach Oldham (22) und erhielt durch Hochvakuumdestillation ein farbloses, klares Produkt mit 48,3% Methoxyl (theor. für Tetramethylhexose 52,2%). Trotz nochmaliger Destillation änderte sich dieser Wert nicht mehr.

Ich entmethylierte also am reduzierenden C-Atom und erhielt durch Hochvakuumdestillation ein gelbbraunes, trübes Destillat mit 41,6% Methoxyl (theor. für Trimethylhexose 41,9). So war auch die Trimethylhexose als Spaltprodukt charakterisiert. Ich erhielt folgende Konstanten:

$n_D = 1{,}4647$
$[\alpha]_D = +58{,}8° \rightarrow +52{,}2°$ (24 Std.; c = 1,36; 2 dm; Chlf.)
Aldosewert = 16,4%

Es handelte sich also nicht um die häufig gefundene 3,4,6-Trimethylfruktose, sondern, nach dem Aldosewert zu schließen, vielleicht sogar um eine Trimethylaldose. Diese Tatsache wird uns im nächsten Abschnitt noch weiter beschäftigen.

Die Dimethylhexose erhielt ich aus Fraktion 4 durch Entbenzoylierung (Vers. 36). Die Hochvakuumdestillation ergab ein Produkt mit 40,5% Methoxyl (theor. für Trimethylhexose 41,9%). Mit Rücksicht auf den sowieso schon hohen Siedepunkt dieses Dimethylmethylhexosids destillierte ich das entmethylierte Produkt nicht mehr, sondern nahm ohne weiteres die Konstanten:

Methoxyl = 30,0% (theor. für Dimethylhexose 29,8%)
n_D = 1,4932
$[\alpha]_D$ = +19,6° (c = 0,51; 1 dm; Chlf.)
Aldosewert = 1,1%

Hiermit ist auch die Dimethylhexose als Spaltprodukt charakterisiert. Es handelt sich wahrscheinlich um die von Liu (24) aus dem Irisin dargestellte Dimethylfruktose, für die die Struktur einer 3,6-Dimethylfruktose angenommen wurde. Ebenso scheint die von Koenig aus dem Graminin dargestellte Dimethylfruktose dieselbe zu sein (25). Die Forscher fanden folgende Konstanten:

Liu	$[\alpha]_D$ = +20° (Chlf.)	n_D = 1,4845
Koenig . . .	$[\alpha]_D$ = +23,3° (Chlf.)	n_D = 1,4871

Da ich nun drei und nur drei Spaltprodukte des Trimethylasphodelins charakterisiert habe, befasse ich mich nun mit der mengenmäßigen Seite.

Die Menge der Pentamethylfruktose, die ich aus den Fraktionen 1 und 2 erhielt, betrug 1,16 g (Vers. 34). Hierzu muß ich noch die Menge für 4 Zeiselbestimmungen hinzurechnen (= 0,1 g), und die Verluste bei 3 Hochvakuumdestillationen, die ich mit 0,2 bis 0,3 g annehme, was bestimmt nicht zu hoch gegriffen ist. So erhalte ich als Menge der Pentamethylfruktose 1,5 g, oder auf Fruktose umgerechnet 1,1 g.

Die Menge der Pentamethylfruktose ist auch aus den Fraktionen 1 und 2 zu berechnen. Diese betrugen zusammen 3,61 g mit dem Mischzeiselwert 38,3%. Unter der Annahme, daß nur Benzoesäureäthylester als Verunreinigung vorhanden war, berechnet sich die Menge der Pentamethylfruktose zu 1,54 g, oder auf Fruktose umgerechnet zu 1,11 g. Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem oben gefundenen überein.

Die Mengen der Tetramethylbenzoyl- und Trimethyldibenzoylhexose bedürfen auch noch einer Korrektur. Bei der Hochvakuumdestillation der Spaltprodukte blieb nach beendeter Destillation natürlich noch ein Rest an den Wandungen des Destilliergefäßes hängen. Dieser Rest war wohl flüchtig, war aber nicht in die Vorlage gelangt. Da ich die Menge der Trimethyldibenzoylfruktose durch Wägung des Destilliergefäßes mit und ohne Rückstand bestimmte, rechnete ich den Wandbelag fälschlich mit zu dieser. Die fragliche Menge betrug 0,36 g. Diese mußte ich zur Tetramethylbenzoylhexose hinzu- und von der Trimethyldibenzoylfruktose abrechnen, so daß deren Mengen sich jetzt verhalten wie 15,70 : 3,94 oder, auf Fruktose umgerechnet, wie 8,32 : 1,65. Das ist fast genau das Verhältnis 5 : 1. Mit Rücksicht auf die vielen Manipulationen, die ich mit der Pentamethylfruktose ausführte (Vers. 34), kann ich deren Menge wohl als zu niedrig gefunden ansehen. Ich setze also das Verhältnis von Tetra- zu Trimethylhexose in den Spaltprodukten auch auf 1 : 5 (auf Fruktose umgerechnet), so daß also insgesamt 7 Hexosemoleküle am Aufbau des Asphodelins beteiligt sind.

D. Ist Asphodelin nur aus Fruktose aufgebaut?

Von den 7 Hexosemolekülen sind zwei als Fruktose erkannt. Welche Hexose liegt nun der Trimethylverbindung zugrunde, die mit 5 Molekülen

vertreten ist? Daß es keine reine Ketose ist, geht aus dem Aldosewert hervor. Dieser erreicht allerdings bei weitem nicht den theoretischen Wert von 81,2%, er muß aber auf jeden Fall erklärt werden, denn ich begegnete ihm von Anfang an. Bei der Behandlung von Fruktose mit alkalischer Jodlösung tritt immer ein geringer Verbrauch von Jod ein, der aber im allgemeinen 2 bis 3% nicht übersteigt. Hierdurch kann auch der geringe Aldosewert des über das Acetat gereinigten Asphodelins erklärt werden.

Anders liegt es aber bei der Säurehydrolyse (Vers. 28). Der anfänglich kaum zu beachtende Aldosewert wächst nach einigen Stunden auf über 10% an, um dann aber nicht weiter zu steigen. Dieser hohe Aldosewert ist nun auf drei Möglichkeiten zurückzuführen: 1. Aldose ist als integrierender Bestandteil im Asphodelinmolekül enthalten; 2. der Aldosegehalt rührt von bei der Hydrolyse entstandenen Zersetzungsprodukten her, beispielsweise Furfurolderivaten; 3. der Aldosegehalt rührt von einer Begleitsubstanz her, die ich bei der Fraktionierung nicht entfernt hatte.

Die Möglichkeit 2. ist unwahrscheinlich, denn einerseits ist meines Wissens ein so hoher Aldosewert, hervorgerufen durch Zersetzungsprodukte, noch nicht aufgetreten, und andererseits blieb der Aldosewert nach Erreichen seines hohen Wertes über drei Tage konstant, obgleich die Säure doch noch weiter einwirkte. Auch erhielt ich immer wieder den annähernd gleich hohen Wert (Vers. 28, 30).

Ferner konnte ich zeigen, daß auch die Möglichkeit 3 wegfiel. Zu diesem Zweck fraktionierte ich noch einmal das Acetat (Vers. 28), indem ich vorn und hinten jedesmal eine möglichst kleine Menge abtrennte. Dieses wiederholte ich dreimal. Die 3 vorne und die 3 hinten abgetrennten Fraktionen zeigten in der Drehung keine bemerkenswerten Abweichungen untereinander und auch nicht mit der Hauptmenge. Nun vereinigte ich die 3 vorderen Fraktionen miteinander und ebenso die hinteren und entacetylierte beide Portionen getrennt. Die daraus zurückgewonnenen Zucker unterwarf ich der Säurehydrolyse nach den Normalbedingungen von Knoop (17) und bestimmte den dabei auftretenden Aldosewert. Er zeigte denselben Wert wie den bei der Hauptmenge bestimmten. Es deutete also nichts darauf hin, daß eine Verunreinigung den Aldosewert hervorgerufen hatte.

Nun blieb nur noch die Möglichkeit 1., die aus den bisherigen Ergebnissen heraus nicht zu entscheiden war. Wenn eine Aldose als integrierender Bestandteil vorhanden ist, so mußte eines oder mehrere der 3 Spaltprodukte des Trimethylasphodelins dies zu erkennen geben. Nach der Spaltung des letzteren fand ich den Aldosewert wieder vor, wie zu erwarten war. Das Gemisch der Spaltprodukte zeigte 14% Aldose an (Vers. 30). Bei der Untersuchung der 3 Spaltprodukte zeigte tatsächlich die Trimethylhexose den erwarteten Aldosewert. Ich halte damit für erwiesen, daß eine Aldohexose als Bestandteil des Asphodelinmoleküls vorhanden ist.

Die nächst zu klärende Frage wäre nun die, welche Aldose es ist und ob alle 5 fraglichen Moleküle Hexose Aldosen sind oder nur eines oder mehrere. Ich habe es versucht, hierhinein Klarheit zu bringen (Vers. 37).

Nach einer Vorschrift von Irvine (15) versuchte ich, die erhaltene Trimethylhexose in Aldose und Ketose aufzuteilen. Der Versuch mißlang aber. Die Frage nach der Konstitution der Trimethylhexose bleibt also unbeantwortet.

Es ist aber möglich, eine ungefähre Antwort auf die Frage zu geben, wieviele der fünf Moleküle Trimethylhexose Aldosen sind. Theoretisch müßte Trimethylhexose einen Aldosewert von 81,2% zeigen (bez. auf Einwaage). Da nun aber ein 100prozentiger Aldosewert nach den bisherigen Erfahrungen nicht erreicht wird, sei einmal die Annahme gemacht, es würde nur ein 80prozentiger Aldosewert erreicht. Das entspricht ungefähr einem Aldosewert der Trimethylhexose von 65%, ich erhielt aber nur 16. Hiernach ist zu vermuten, daß nur eines von den 5 Trimethylhexosemolekülen eine Aldose ist. Selbst bei der Annahme eines 50prozentigen Aldosewertes, ist die Anzahl der Aldosemoleküle höchstens 2.

Dieselben Überlegungen auf den Aldosewert von 14% des Gemisches der Spaltprodukte (Vers. 30) angewandt, ergibt 2 Moleküle Aldose (auch 80prozentiger Aldosewert vorausgesetzt). Der Aldosewert von 11 bis 12% bei der Säurehydrolyse (Vers. 28) ergibt wieder bei der Annahme eines 80prozentigen Aldosewertes e i n Molekül Aldose. Es ist wohl nicht verfehlt, im Molekül des Asphodelins die vorhandenen Aldosemoleküle im Höchstfall mit 2 anzunehmen.

Es ist dies der erste Fall, daß eine Aldose und eine Ketose zusammen am Aufbau eines höheren Kohlenhydrats beteiligt sind, wenn von Raffinose, Stachyose und ähnlichen niederen Oligosacchariden abgesehen wird.

E. Mutmaßliche Struktur des Asphodelins.

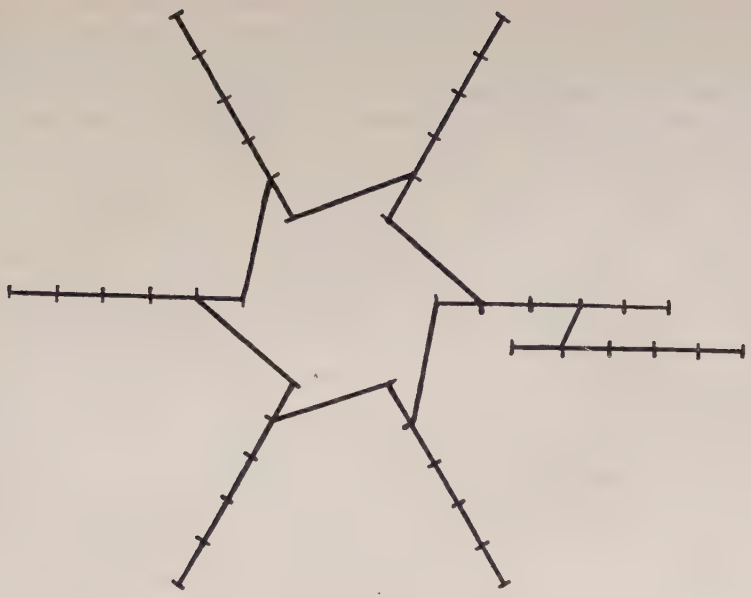
Wie ist nun auf Grund der gewonnenen Ergebnisse der Aufbau des Asphodelinmoleküls vorstellbar? 7 Hexosemoleküle sind daran beteiligt. Ich glaube nicht, daß ein Vielfaches davon anzunehmen ist. Dafür spricht die hohe Temperaturbeständigkeit des Asphodelins und die positivere Drehung gegenüber den anderen Fruktosanen. Denn man kann beobachten, je niedermolekularer ein Fruktosan ist, desto positiver ist die Drehung. Kryoskopische Bestimmungen, die ich versuchsweise machte, gaben ein Molekulargewicht um 800 herum. Ich gebe diesen Werten keine Beweiskraft in Hinsicht auf die unmöglichen Ergebnisse, die man nach dieser Methode erhielt (7), aber es kann wohl mit einigem Recht aus dem genannten Wert geschlossen werden, daß Asphodelin tatsächlich niedermolekular ist.

Weiter ergibt sich die Frage: sind die Hexosemoleküle ketten- oder ringförmig angeordnet? Auf Grund der beim Irisin, Graminin und Sinistrin (18, 19, 20) gewonnenen Ergebnisse ist die Ringstruktur die wahrscheinlichere. Wenn man bei einem methylierten Kohlenhydrat Tetramethylhexose als Spaltprodukt antraf, so fand man auch stets, wenn man darauf prüfte, Dimethylhexose, und zwar in äquivalenten Mengen (2, 12, 13, 18, 19, 20). Ungenauigkeiten sind wohl darauf zurückzuführen, daß man nicht genügend Sorgfalt bei ihrer quantitativen Erfassung be-

obachtet hatte. Alle Forscher, außer Schlubach, sehen die Tetramethylhexose als integrierenden Bestandteil der methylierten Kohlenhydrate an, die Dimethylhexose aber nicht. Einen zwingenden Grund dafür können sie nicht angeben. Im Gegenteil, einige experimentelle Ergebnisse stehen damit im Widerspruch. So z. B. treten bei den reinen Kohlenhydraten keine Reduktionswerte auf. Tetramethylspaltprodukte kann man sich nur aus dem Ende einer Kette entstanden denken. Nimmt man an, daß aus beiden Enden eine Tetramethylhexose entsteht, so folgt daraus, daß die Verknüpfung zweier Hexosemoleküle an dem einen Ende der Kette eine andere sein muß als bei allen übrigen Gliedern. Anzeichen sind meines Wissens hierfür noch nicht gefunden worden. Es ist auch nicht einzusehen, warum die Natur solche augenfällige Asymmetrie bevorzugen sollte. Ekenstam (6) diskutiert allerdings bei der Cellulose neben Cellobiosebindungen esterartige Bindungen. Er schließt dies aus dem Unterschied in der Hydrolysengeschwindigkeit von nativer und Hydratcellulose. Bei gleichartiger Verknüpfung könnte aber auch das reduzierende C-Atom des einen Endes durch Anhydridbildung verschwunden sein. Dagegen spricht, daß innere Anhydride einer Hexose in der Natur nicht auftreten. Bei keinem methylierten Kohlenhydrat ist der Methoxylgehalt über 45,6% gestiegen. Nun betrachten aber alle Forscher die Dimethylhexose als unvollständig methylierte Substanz. Nimmt man an, daß die Dimethylhexose bei vollständiger Methylierung nur in Trimethylhexose verwandelt wird, so muß der Methoxylgehalt über 45,6% steigen.

Setzt man dagegen Ringstruktur voraus, so wird dadurch das Nichtauftreten von Reduktionswerten erklärt, ferner die Tatsache, daß bei der Methylierung immer nur der Methoxylgehalt von 45,6% erreicht wird (das ist der theoretische Wert für ein Trimethylhexosan). Denn ein am Ringaufbau beteiligtes Hexosemolekül, das ein anderes Molekül als Seitenkette trägt, liefert bei der Spaltung des methylierten Kohlenhydrates eine Dimethylhexose, die Seitenkette eine Tetramethylhexose. Hieraus folgt, daß Di- und Tetramethylhexose stets in äquivalenten Mengen auftreten müssen, was den experimentellen Befunden entspricht. Alle übrigen am Ringaufbau beteiligten Moleküle liefern eine Trimethylhexose.

Kehren wir nach diesen Überlegungen zum Asphodelin zurück. Für die Struktur des Asphodelins gibt es nach dem oben Gesagten grundsätzlich nur eine Möglichkeit, die ich in folgendem Schema wiedergebe:



Hierbei sind allerdings einige Vorbehalte zu machen. Das die Seitenkette tragende Fruktosemolekül kann nur dann in der dargestellten Art verknüpft sein, wenn das Dimethylspaltprodukt eine 3,6-Dimethylfruktofuranose ist, was noch keineswegs bewiesen ist. Dann nehme ich die 1,2-Verknüpfung der Ringglieder nur in Anlehnung an die 1,2-Verknüpfung der Fruktosane an. Ferner lasse ich die Frage offen, wieviele Ringglieder als Aldosen vorliegen. Ich neige allerdings zu der Auffassung, daß nur ein Molekül Aldose vorhanden ist.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Asphodelin ist das in Alkohol am schwersten lösliche Kohlenhydrat der zu den Liliaceen gehörenden Pflanze Asphodelus albus. Und zwar ist es wahrscheinlich nur in der zweiten Jahreshälfte in den Knollen der Pflanze vorhanden. Am Anfang des Jahres findet man es nicht. Es ist eine weiße, sehr hygroskopische, in Wasser sehr leicht und in Alkohol ziemlich lösliche Substanz. Seine spez. Drehung beträgt —31,0° (W.), die des Triacetats —16,5° (Chlf.). Die H.U.Z. ist 288 Min. Es reduziert nicht und ist sehr hitzebeständig.

Das Asphodelin liefert bei der vollständigen Methylierung ein Trimethylderivat mit 45,6% Methoxyl und der spez. Drehung —33,3% (Bzl.). Das Trimethylasphodelin gibt bei der Spaltung Di-, Tri- und Tetramethylhexose im Verhältnis 1 : 5 : 1. Die Tetramethylhexose ist die 1,3,4,6-Tetramethylfruktose, die Dimethylhexose wahrscheinlich die 3,6-Dimethylfruktose. Die Struktur der Trimethylhexose ist unbekannt. Sie zeigt einen Aldosewert von 16,4%.

Die Struktur des Asphodelins ist gegeben durch einen Ring von 6 Molekülen Hexose, deren eines (die Dimethylfruktose) die 1,3,4,6-Tetramethylfruktose als Seitenkette trägt. Die Natur der übrigen 5 Ringglieder ist unbekannt. Sicher ist nur, daß mindestens eines eine Aldose ist. Die Bindung erfolgt wahrscheinlich durch 1,2-Verknüpfung.

4. Abschnitt:

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

A. Die Substanz aus dem 1. Ansatz.

1. Gewinnung und Reinigung.

Vers. 1. Extraktion. 12 kg Knollen zerstampfte ich im Eisenmörser unter Zusatz von Calciumcarbonat (zur Neutralisation der Pflanzensäuren). Den Brei extrahierte ich ¼ Stunde lang mit 80° heißem Wasser (noch einmal wiederholt). Dann preßte ich ab und versetzte die gelbe, trübe Lösung zur Entfernung der Eiweißstoffe mit bas. Bleiacetat, bis nichts mehr ausfiel. Die Filtration ergab ein klares Filtrat, das ich mit Schwefelwasserstoff entbleite. Abermalige Filtration ergab wieder ein völlig klares, gelb gefärbtes Filtrat. Dieses dampfte ich im Vakuum ein und fällte das Kohlenhydrat portionsweise mit Alkohol. Ich erhielt folgende 6 Fraktionen:

Nr.	Menge in g	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ nach Hydrolyse
1	117	—9,9°	—34,0°
2	9	—4,8°	+ 9,5°
3	55	+4,8°	—29,2°
4	45	+3,7°	—33,2°
5	133	+3,7°	—41,5°
6	170	+1,2°	—36,6°

Vers. 2. Asparagin. Die in Vers. 1 erhaltene Fraktion 2 schien kristalline Eigenschaften zu haben. Tatsächlich erhielt ich durch Umkristallisieren schöne, große, farblose Kristalle. Das Umkristallisieren setzte ich bis zur Drehungskonstanz fort. $[\alpha]_D$ = —5,5° (W.), des Chlorhydrats + 45,2°. Die Substanz gab ein dunkelblaues Kupfersalz und entwickelte mit Natronlauge lebhaft Ammoniak. Mol.Gew. (kryosk.) 140 bis 160. Aus diesen Befunden schloß ich, daß es sich um Asparagin handelte.

Vers. 3. Prüfung auf Eiweiß. Sämtliche 6 Fraktionen aus Vers. 1 waren stickstoffhaltig, wie sich durch die Lassaignesche Probe (mit Kalium) herausstellte. Nach Behandlung mit Bleiacetat gaben einige Fraktionen einen Niederschlag, andere nicht. Der Stickstoffgehalt blieb aber bei sämtlichen Fraktionen.

Vers. 4. Fraktionierung. Ich fraktionierte durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, den ich langsam unter stetem Schütteln zutropfen ließ. Auf die Schwierigkeiten bei der Fraktionierung durch ungünstige Löslichkeitsverhältnisse wies ich schon im Abschnitt 3 hin. Weil bei der Extraktion (Vers. 1) schon eine geringe Aufteilung erfolgt war, behandelte ich Fraktion 1 anfänglich allein, ebenso Fraktion 5, weil ich hier den geringsten Stickstoffgehalt festgestellt hatte. Fraktion 6 stellte ich zurück. Ebenso teilte ich die vereinigten Fraktionen 3 und 4 von den übrigen getrennt auf. Die Aufteilung nahm ich so vor, daß ich möglichst viele Fraktionen ausfällte, um zu sehen, ob sich unter irgendwelchen Bedingungen besonders stickstoffreiche oder anorganische Bestandteile absondern ließen. Dies war nicht der Fall. So vereinigte ich denn später sämtliche Fraktionen und arbeitete nur noch auf die niedrigste Drehung hin.

Vers. 5. Trocknungsversuche. Die 4 ersten Trocknungsversuche führte ich mit ein und derselben Substanz aus. Diese wurde mit Alkohol gefällt und, ohne mit Wasser abzudampfen, bei 50° im Vakuum vorgetrocknet. Die weitere Trocknung im Hochvakuum ergab:

Temp. 60°:	Zeit in Stunden	Konz.	$[\alpha]_D$
	2	3,31	—17,8°
	4	1,99	—17,8°
	6	2,30	—17,8°
	8	2,40	—17,5°
	10	1,52	—17,8°
	12	0,88	—17,6°

Temp. 80°:	Zeit in Stunden	Konz.	$[\alpha]_D$
	2	2,09	—17,9°
	4	2,36	—18,0°
	6	1,93	—17,1°
	8	1,97	—17,8°
	10	1,59	—18,2°
	12	0,73	—19,2°

Nun dampfte ich die Substanz einmal mit Wasser ab und trocknete im Hochvakuum weiter:

Temp. 100°:	Zeit in Stunden	Konz.	$[\alpha]_D$
	1	2,22	—18,2°
	2	2,00	—18,2°
	3	1,68	—18,8°
	5	1,13	—19,9°
	7	2,44	—19,0°
	9	1,22	—19,7°
	10	0,98	—20,4°

Temp. 120°:	Zeit in Stunden	Konz.	$[\alpha]_D$
	1	1,97	—19,3°
	1½	1,52	—18,4°
	2	1,80	—18,6°
	3	1,19	—18,5°

Eine andere Substanz dampfte ich einmal mit Wasser ab, die Hochvakuumtrocknung ergab:

Temp. 60°:	Zeit in Stunden	Konz.	$[\alpha]_D$
	2	2,83	—20,3°
	4	2,60	—20,5°
	6	2,39	—20,7°
	8	2,26	—20,8°
	10	2,52	—20,2°
Temp. 80°:	Zeit in Stunden	Konz.	$[\alpha]_D$
	2	2,83	—20,1°
	4	2,36	—21,0°
	6	1,51	—21,0°
	8	1,75	—21,4°
	10	1,24	—22,2°

Nachdem die Substanz 5 Stunden auf 100° oder 1 Stunde auf 120° erhitzt war, begann sie sich zu bräunen.

Der Reduktionswert der 10 Stunden auf 100° erhitzten Substanz betrug 3,1% (0,2686 g; 15,0 mg Cu; 8,4 mg Fruktose) und derjenige der 3 Stunden auf 120° erhitzten 2,6% (0,3298 g; 15,2 mg Cu; 8,5 mg Fruktose). Da der R.W. der ursprünglichen Substanz ebenso hoch war (siehe Vers. 7), konnte ich keinen merkbaren Abbau feststellen.

Vers. 6. Entfernung des Alkohols. Eine alkoholgefällte, 2 Stunden bei 60° im H.V. getrocknete Substanz hatte die spez. Drehung —18,3°. Nach einmaligem Abdampfen mit Wasser fiel die Drehung auf —19,9°, nach zweimaligem Abdampfen war die Drehung —19,4°. Der Alkohol war also schon nach einmaligem Abdampfen mit Wasser entfernt.

Vers. 7. Einheitlichkeitsbeweis. Als durch Fraktionierung die Drehung der Hauptmenge unter —20° gefallen war, erhielt ich durch weitere Aufteilung stets schwankende Werte zwischen —20 und —25°. Die folgende Übersicht läßt dies erkennen. Eine Substanz teilte ich in 4 Teile auf, vereinigte diese wieder und wiederholte die Aufteilung.

Nr.	$[\alpha]_D$	Menge in g
1	—22,2°	0,9
2	—21,9°	1,6
3	—23,1°	1,5
4	—20,1°	6,2
5	—24,1°	0,9
6	—23,4°	3,0
7	—25,1°	2,2
8	—23,0°	3,7

Die Reduktionswerte der letzten 4 Fraktionen waren folgende:

5 : 2,6% (4,1 mg Cu; 2,25 mg Fruktose; 87,7 mg Subst.)
6 : 4,1% (14,8 mg Cu; 8,2 mg Fruktose; 198,3 mg Subst.)
7 : 2,3% (8,6 mg Cu; 4,8 mg Fruktose; 212,8 mg Subst.)
8 : 3,3% (10,5 mg Cu; 5,9 mg Fruktose; 180,3 mg Subst.).

Da die Alkoholfraktionierung völlig erschöpft war, betrachtete ich auf Grund dieser Ergebnisse die Substanz als einheitlich.

Vers. 8. Reinheitsprüfung. Die Fraktionen 5 bis 8 aus Vers. 7 waren sämtlich stickstoffhaltig (geprüft nach Lassaigne mit Kalium).

41,4 mg von Fraktion 5 verbrannte ich im Porzellantiegel, es hinterblieb 2,5 mg Asche = 6%. Die Substanz war also nicht rein.

2. Versuche zur Feststellung der Eigenart der Substanz.

Vers. 9. Acetylierungsversuche. a) 7 g Substanz von der Drehung —18,7° versetzte ich mit 100 ccm wasserfreiem Pyridin und schüttelte über Nacht auf der Schüttelmaschine. Die Substanz war zu einem dünnen Sirup zusammengeflossen. 13 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 6 Stunden gerührt. Die Substanz hatte sich nicht gelöst. Dann 26 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben, 3 Stunden gerührt. Dann bei 50° 26 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 3 Stunden gerührt. 13 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben, 4 Stunden gerührt. Die Substanz hatte sich immer noch nicht gelöst. Vom Rückstand abfiltriert, die Lösung in 1 l Eiswasser gegossen und filtriert. Ausbeute: 4,1 g.

Den Rückstand mit 50 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt und 1 Stunde bei 80° gerührt. Über Nacht sich selbst überlassen. 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben, 3 Stunden bei 60° gerührt. Dann 20 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 5 Stunden gerührt. Filtriert (geringer Rückstand), die Lösung in 1 l Eiswasser gegossen und wieder filtriert. Ausbeute: 3,4 g. Insgesamt 7,5 g = 55%. $[\alpha]_D$ = —3,0° (c = 4,80, 1 dm; Chlf.; 1 Std. bei 40° im H.V. getrocknet). Acetylgehalt: 45,7% (0,0881 g verbrauchten 9,35 ccm n/10 KOH).

b) 3,6 g Substanz von der Drehung —24,0° mit 40 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt, 4 Stunden bei 70° gerührt und 20 Stunden bei Raumtemperatur. Dann 3 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 21 Stunden gerührt. Weitere 3 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben, 6 Stunden gerührt. 12 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 8 Stunden gerührt. Die Substanz hatte sich nicht gelöst. Vom Rückstand abfiltriert und die Lösung in ½ l Eiswasser gegossen. Filtriert. Ausbeute: 2,7 g = 40%. $[\alpha]_D$ = —11,6° (c = 1,56; 1 dm; Chlf.; 1 Std. bei 40° im H.V. getrocknet). Acetylgehalt: 43,4% (0,0850 g verbrauchten: 8,58 ccm n/10KOH).

Vers. 10. Acetylierung in wässerigem Pyridin. Da die Substanz sich in Pyridin nicht löste, versuchte ich dieses durch Zugabe von Wasser zu erreichen. Ich löste 4 g Substanz von der Drehung —18,2° in 60 ccm 75prozentigem Pyridin, gab 7 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und rührte 6 Stunden. Dann 14 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 16 Stun-

den gerührt. Die Lösung in ½ l Eiswasser gegossen und filtriert. Ausbeute: 0,1 g. Diese Methode war also völlig unbrauchbar.

Vers. 11. Reinigung des Acetats. Das in Vers. 9 unter a) und b) erhaltene Acetat vereinigte ich und fällte es aus Benzol mit Petroläther so lange um (6mal), bis die spez. Drehung sich nicht mehr änderte. $[\alpha]_D$ = —7,5° (c = 1,35; 2 dm; Chlf.; 1 Std. bei 40° im H.V. getrocknet). Acetylgehalt: 44,9% (0,0755 g verbrauchten 7,87 ccm n/10KOH).

Vers. 12. Hitzeempfindlichkeit des Acetats. Ich erhitzte das Acetat eine Viertelstunde lang auf 75°. Hierbei hatte es sich braun gefärbt und war stark gesintert. Die spez. Drehung betrug jetzt —5,9° und der Acetylgehalt 42,2%.

Vers. 13. Halbumsatzzeit. Ich bestimmte die H.U.Z. durch Hydrolysierung der Substanz mit n-Schwefelsäure bei 20,00° in 0,1-molarer Lösung (Einwaage 0,8125 g in 50 ccm). Die untenstehende Tabelle zeigt den Verlauf der Hydrolyse. Ich berechnete die Spaltung durch Bestimmung des Reduktionswertes nach Bertrand. Für jede Bestimmung pipettierte ich 5 ccm der Lösung ab, von der angezeigten Menge Kupfer zog ich jedesmal 4,0 mg ab (die korrigierten Werte in Klammern), die Menge, die die ursprüngliche Substanz anzeigte bei einer Einwaage von 80 mg. Für die 1. Bestimmung betrug die Einwaage 198,3 mg.

Zeit in Min.	mg Cu	mg Fruktose	Reduktionsw.	Spaltung
0 . .	14,8	8,2	4,1%	0 %
120 . .	32,4 (28,4)	17,9 (15,7)	22,0	17,4
240 . .	56,4 (52,4)	31,2 (29,0)	38,4	32,1
394 . .	77,9 (73,9)	43,0 (40,9)	52,9	45,4
529 . .	89,5 (85,5)	49,6 (47,4)	61,1	52,4
610 . .	94,8 (90,8)	52,6 (50,3)	64,7	55,8
638 . .	96,8 (92,8)	53,7 (51,4)	66,1	57,1
1445 . .	107,3 (103,3)	59,6 (57,4)	73,4	63,6

Graphisch ermittelt ergab sich eine H.U.Z. von 480 Min.

Vers. 14. Aldosewert. Während der Hydrolyse (Vers. 13) bestimmte ich gleichzeitig mit dem Reduktionswert den Aldosewert. Er betrug (für jede Bestimmung 5 ccm abpipettiert) nach 588 Min. 12,8% (1,16 ccm n/10 Jodlösung, 10,98 mg Glukose) und nach 1445 Min. 13,5% (1,22 ccm n/10 Jodlösung, 10,98 mg Glukose).

Vers. 15. Drehungsverlauf während der Hydrolyse. Ich verfolgte den Verlauf der spez. Drehung während der Hydrolyse unter folgenden Bedingungen: Substanz $[\alpha]_D$ = —23,4°, R.W. 4,1%, Temp. 20,00°, c = 1,44, 2 dm, n-Schwefelsäure. Die Drehung ist auf die Einwaage bezogen.

Zeit in Min.	$[\alpha]_D$	Spaltung
0	—23,4°	0,0%
60	—25,0°	2,0
151	—32,0°	10,8
222	—34,7°	14,2
318	—39,9°	20,7
480	—47,2°	29,8
565	—48,9°	31,9
665	—52,3°	36,2
1548	—59,4°	45,0
4380	—60,4°	46,3

B. Gewinnung und Reinigung des Asphodelins.

1. Extraktion, Fraktionierung, Trocknungsversuche.

Vers. 16. Extraktion. Die Extraktion erfolgte in genau derselben Weise wie in Vers. 1 beschrieben ist. Ich erhielt folgende Fraktionen:

Nr.	Menge in g	$[\alpha]_D$
1	63	—11,9°
2	116	— 9,3°
3	158	— 8,6°
4	577	— 7,0°
5	220	— 6,8°
6	214	+ 1,1°
7	223	+ 1,2°

Vers. 17. Fraktionierung. Ich fraktionierte wieder durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Im übrigen verweise ich auf das beim 1. Ansatz Gesagte.

Vers. 18. Trocknungsversuche. Ich fällte die Substanz mit Alkohol und trocknete sie im Vakuum bei 60° vor. Weitere Trocknung im H.V. bei 60° ergab (jede Probe pulverte ich 20 Minuten lang im Glaskölbchen):

Zeit in Std.	$[\alpha]_D$	Konz.
2	—28,1°	2,56
4	—28,8°	1,87
6	—28,6°	2,35
8	—28,1°	2,79
10	—28,2°	2,41
12	—28,5°	2,40

Dieselbe Substanz dampfte ich einmal mit Wasser ab und trocknete sie bei 100° im H.V. (jede Probe ebenfalls 20 Min. lang pulverisiert):

Zeit in Std.	$[\alpha]_D$	Konz.
2	—30,7°	1,53
2	—30,5°	1,17
2	—30,0°	1,87
2	—31,3°	2,84
2	—30,0°	1,28
5	—30,0°	1,68

Vers. 19. Einheitlichkeitsbeweis. 40 g Substanz von der Drehung —30,6° teilte ich in 5 Teile auf, dampfte jede Fraktion mit Wasser ab, trocknete im Vakuum bei 60° vor, zerrieb sie im Glaskölbchen 20 Min. lang und trocknete 2 Std. bei 100° im H.V.:

Nr.	$[\alpha]_D$	Menge in g
1	—29,8°	10
2	—30,3°	6
3	—31,0°	12
4	—30,6°	5
5	—30,4°	7

2. Triacetylasphodelin.

Vers. 20. Acetylierungsversuche. a) 29,8 g sorgfältig gepulverter Substanz von der Drehung —23,7° 2 Stunden bei 50° in 300 ccm wasserfreiem Pyridin gequollen und einige Tage sich selbst überlassen. Die Substanz hatte sich fast restlos gelöst (die letzte Trübung verschwand beim Zugeben der ersten Tropfen Essigsäureanhydrid). Allmählich 50 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben, 6 Stunden gerührt. Dann 100 ccm Essigsäureanhydrid hinzugegeben und 2 Stunden gerührt. Über Nacht sich selbst überlassen. Dann in 2,5 l Eiswasser gegossen und filtriert. Ausbeute: 44,7 g = 80%.

b) 81,5 g Substanz von der Drehung —30,4° mit 800 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt, einen Tag stehen lassen, aber nicht gequollen. Die Substanz hatte sich nicht merklich gelöst, wahrscheinlich, weil sie nicht gepulvert war. Ich acetylierte mit 400 ccm Essigsäureanhydrid unter 24stündigem Rühren. Am Schluß der Acetylierung erwärmte ich auf 50°, die Substanz löste sich aber trotzdem nicht. Vom Rückstand (69,1 g) abfiltriert und die Lösung in Eiswasser gegossen. Nach der Filtration erhielt ich 17,3 g Acetat, d. s. 74,3% Ausbeute (bezogen auf 12,4 g).

c) 95,3 g Substanz von der Drehung —22° versetzte ich mit 800 ccm wasserfreiem Pyridin und ließ 3 Stunden bei 60° quellen. Die Acetylierung erfolgte mit 450 ccm Essigsäureanhydrid unter 8stündigem Rühren. Auch diesmal hatte sich die Substanz nicht gelöst. Die Lösung vom Rückstand abfiltriert und in 3 l Eiswasser gegossen. Ausbeute: 92 g.

d) Die Rückstände von b) und c) versetzte ich mit 840 ccm Pyridin und ließ 2 Stunden bei 60° quellen. Unter Zusatz von Glaskugeln schüttelte ich dann noch einige Stunden auf der Schüttelmaschine. Jetzt hatte sich die Substanz fast ganz gelöst. Acetyliert mit 500 ccm Essig-

säureanhydrid unter 8stündigem Rühren. Filtriert und die Lösung in 8 l Eiswasser gegossen. Ausbeute: 104,8 g. Ausbeute berechnet für b), c) und d): 67,5%.

Vers. 21. Reinigung. Das Acetat ließ sich gut reinigen durch Fraktionierung mit Benzol-Petroläther. Die zuerst ausfallenden Fraktionen zeigten immer die niedrigste Drehung. Anfänglich ausfallende, flockige und braun gefärbte Bestandteile verwarf ich als Verunreinigung. $[\alpha]_D$ des gereinigten Acetats —16,5° (c = 2; Chlf.; 1 Std. bei 40° im H.V. getrocknet). Acetylgehalt 44,6% (0,1134 g verbrauchten 11,77 ccm n/10 KOH).

Vers. 22. Einheitlichkeitsbeweis. Nach Erschöpfung der Fraktionierung teilte ich eine Menge von 34 g und eine andere von 35 g in je 3 Teile und ermittelte die spez. Drehung (Chlf.):

$[\alpha]_D$	34 g	$[\alpha]_D$	35 g
—16,4°	4,5 g	—16,2°	2,8 g
—16,6°	28,0 g	—16,3°	32,0 g
—16,6°	1,5 g	—16,4°	1,0 g

Siehe auch Vers. 28.

Vers. 23. Verseifung. a) 9,1 g Acetat von der Drehung —16,6° löste ich in 40 ccm abs. Methanol, gab 3 ccm n/10 Natriummethylatlösung hinzu und kochte eine Viertelstunde am Rückfluß. Zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol und Äther umgefällt. Ausbeute 6,3 g. $[\alpha]_D$ = —26,7° (c = 3,39; 2 dm; 2 Std. bei 100° im H.V. getrocknet). Acetylgehalt 15,0% (0,1040 g verbrauchten 3,63 ccm n/10 KOH). Es handelte sich also um ein teilweise entacetyliertes Produkt, deshalb wiederholte ich die Verseifung.

Die 6,3 g löste ich nochmals in 50 ccm abs. Methanol, gab 3 ccm n/10 Natriummethylatlösung hinzu und kochte 15 Min. am Rückfluß. Zur Trockene gedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol und Äther umgefällt. Ausbeute 1,2 g. $[\alpha]_D$ = —31,1° (c = 1,80; 1 dm; W.; 2 Std. bei 100° getrocknet). Acetylgehalt: 0%.

b) 10 g Acetat von der Drehung —16,3° in 50 ccm abs. Methanol gelöst, 3 ccm n/10 Natriummethylat hinzugegeben und 25 Min. am Rückfluß gekocht. Zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol und Äther umgefällt. Ausbeute: 5,2 g, $[\alpha]_D$ = —30,8° (c = 2,27; 1 dm; W.; 2 Std. bei 100° getrocknet). Acetylgehalt: 0%.

Vers. 24. Einheitlichkeitsbeweis des aus dem Acetat zurückgewonnenen Asphodelins. Das regenerierte Asphodelin aus Vers. 23a und b vereinigt und durch fraktionierte Fällung mit Alkohol in 3 Teile aufgeteilt.

Nr.	$[\alpha]_D$	Menge in g
1	—31,4°	0,2
2	—30,9°	4,0
3	—30,4°	1,0

Eine Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne fiel negativ aus.

C. Eigenschaften.

1. Säurehydrolyse.

Vers. 25. Reduktionswerte. Das durch Alkoholfraktionierung gewonnene Asphodelin hatte einen Reduktionswert von 1,4% (0,0866 g; 2,17 mg Cu; 1,2 mg Fruktose).

Das über das Acetat gereinigte Asphodelin hatte einen Reduktionswert von 0,35% [a) 0,2627 g; 1,6 mg Cu; 0,9 mg Fruktose; 0,34% R.W.; b) 0,1046 g; 0,7 mg Cu; 0,39 mg Fruktose; 0,37% R.W.].

Vers. 26. Halbumsatzzeit. Ich bestimmte diese in genau derselben Weise, wie in Vers. 13 beschrieben ist. $[\alpha]_D$ der Substanz —30,9°. Von der angezeigten Menge Kupfer zog ich jedesmal 0,5 mg ab (die korrigierten Werte in Klammern), die Menge, die die ursprüngliche Substanz anzeigte bei einer Einwaage von 80 mg. Für die 1. Bestimmung wog ich 0,2627 g ein.

Zeit in Min.	mg Cu	mg Fruktose	Reduktionsw.	Spaltung
0 . .	1,6	0,9	0,34%	0,0%
131 . .	41,5 (41,0)	22,9 (22,7)	27,3	25,3
246 . .	72,4 (71,9)	40,0 (39,8)	49,4	44,3
299 . .	84,5 (84,0)	46,7 (46,5)	57,7	51,9
330 . .	90,3 (89,8)	50,1 (49,7)	61,8	55,4
357 . .	96,5 (96,0)	53,5 (53,2)	66,1	59,3
479 . .	114,5 (114,0)	63,7 (63,5)	78,7	70,8
1369 . .	141,7 (141,2)	79,6 (79,4)	98,5	88,5
2730 . .	147,4 (146,9)	83,1 (82,8)	102,7	91,9
5760 . .	147,8 (147,3)	83,3 (83,0)	102,9	92,2

Graphisch ermittelt ergab sich eine H.U.Z. von 288 Min.

Vers. 27. Drehungsverlauf während der Hydrolyse. Den Drehungsverlauf beobachtete ich unter folgenden Bedingungen: Substanz $[\alpha]_D$ = —30,9°, R.W. 0,35%; c = 1,62; 20,00°; n-Schwefelsäure; 2 dm; die Drehung ist auf die Einwaage bezogen.

Zeit in Min.	$[\alpha]_D$	Spaltung
0	—30,9°	0,0%
179	—45,4°	20,1
236	—49,1°	25,4
392	—60,2°	40,6
505	—66,0°	49,0
24 Std. . . .	—78,7°	66,7
51 Std. . . .	—79,7°	68,2
72 Std. . . .	—79,1°	67,3

2. Aldosewert.

Vers. 28. Der Aldosewert des über das Acetat gereinigten Asphodelins betrug 0,4% (0,2808 g verbrauchten 0,14 ccm n/10 Jodlösung; 1,26 mg Glukose).

Während der Säurehydrolyse bestimmte ich auch zu verschiedenen Zeiten den Aldosewert. Ich hatte 0,8097 g Asphodelin in 50 ccm n-Schwefelsäure gelöst und bewahrte die Lösung bei 20,00° im Thermostaten auf. Für jede Bestimmung pipettierte ich 5 ccm ab:

Zeit	ccm n/10 Jodl.	Glukose	Aldosewert
191 Min.	0,36	3,24 mg	4,0%
23 Std.	0,91	8,19	10,1
45 Std.	0,99	9,0	11,1
96 Std.	1,00	9,0	11,1

Ich fraktionierte noch einmal das gesamte Acetat (55 g) mit Benzol-Petroläther, indem ich vorn und hinten je eine kleine Menge abtrennte. Dieses wiederholte ich dreimal (Drehung in Chloroform).

	a) vorn		b) Hauptmenge		c) hinten	
1.	1,1 g	$[\alpha]_D = -15{,}8°$	—		0,4 g	$[\alpha]_D = -15{,}9°$
2.	1,0 g	$[\alpha]_D = -16{,}2°$	—		1,5 g	$[\alpha]_D = -16{,}0°$
3.	2,3 g	$[\alpha]_D = -16{,}4°$	—		1,7 g	$[\alpha]_D = -16{,}0°$

Nun vereinigte ich 1a, 2a und 3a zu A, und 1c, 2c und 3c zu C, um A und C getrennt zu entacetylieren.

A in 20 ccm abs. Methanol gelöst, 2 ccm n/10 Natriummethylatlösung hinzugesetzt und eine Viertelstunde am Rückfluß gekocht. Zur Trockne gedampft, Rückstand mit Wasser aufgenommen und einmal mit Alkohol und Äther umgefällt. Ausbeute: 1,6 g.

C behandelte ich genau so. Ausbeute: 1,7 g.

Nun unterwarf ich beide Substanzen der Säurehydrolyse. Von dem aus A erhaltenen Asphodelin löste ich 0,4055 g in 25 ccm n-Schwefelsäure, und von dem aus C erhaltenen 0,8094 g in 50 ccm. Für jede Bestimmung entnahm ich beiden Lösungen je 5 ccm.

Bestimmung des Aldosewertes nach 48 Minuten:

A: 1,0% (0,09 ccm n/10 Jodlösung; 0,81 mg Glukose)
C: 2,4% (0,21 ccm n/10 Jodlösung; 1,89 mg Glukose)

Bestimmung des Aldosewertes nach 24 Stunden:

A: 10,6% (0,95 ccm n/10 Jodlösung; 8,55 mg Glukose)
C: 11,2% (1,00 ccm n/10 Jodlösung; 9,00 mg Glukose)

Bestimmung des Aldosewertes nach 48 Stunden:

A: 12,2% (1,10 ccm n/10 Jodlösung; 9,88 mg Glukose)
C: 12,2% (1,10 ccm n/10 Jodlösung; 9,88 mg Glukose)

D. Trimethylasphodelin und seine Spaltprodukte.

1. Methylierung.

Vers. 29. a) 12 g Acetat, gelöst in 250 ccm Aceton, methylierte ich mit 120 ccm Methylsulfat und 320 ccm 30prozentiger Natronlauge bei

55° unter starkem Rühren. Ich setzte alle 10 Minuten ein Zehntel der Reagenzien tropfenweise hinzu. Diese Art der Ausführung wandte ich bei allen folgenden Methylierungen an. Nach Beendigung der Methylierung setzte ich 100 ccm Wasser hinzu und erhitzte eine Viertelstunde auf 75°. Im offenen Kolben dampfte hierbei der größte Teil des Acetons ab. Den Rest verdampfte ich im Vakuum; das Methylprodukt schwamm dann als zäher Sirup auf der Lauge. Hiervon trennte ich es durch vollständige Extraktion mit Benzol ab. Die Benzollösung einmal mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und dann eingedampft. Ausbeute: 8,2 g = 96,5%. Methoxyl: 41,1% (0,1438 g Substanz, 0,4468 g AgJ; 1 Std. bei 80° im H.V. getrocknet).

Nun methylierte ich die Substanz zum zweitenmal (125 ccm Aceton, 60 ccm Methylsulfat, 160 ccm 30prozentige Natronlauge). Ausbeute: 7,5 g. Methoxyl: 43,7% (0,1044 g Subst., 0,3455 g AgJ). Nachdem ich die Substanz einmal aus Benzol mit Petroläther umgefällt hatte, bestimmte ich noch einmal den Methoxylgehalt: 44,8% (0,0436 g Subst., 0,1480 g AgJ). Ausbeute: 6,9 g.

Hierauf zum drittenmal methyliert (125 ccm Aceton, 60 ccm Methylsulfat, 160 ccm Lauge). Ausbeute (nach einmaligem Umfällen): 6,2 g. Methoxyl: 44,6% (0,0925 g Subst., 0,3131 g AgJ).

Nun wollte ich zeigen, daß die Methylierung nach dieser Methode vollständig war und methylierte zum viertenmal (Mengen wie eben). Schon während des Zugebens der Reagenzien färbte sich die Lösung dunkler als gewöhnlich. Beim Eindampfen der benzolischen Lösung hinterblieb eine schwarze, flüssige, äußerst stechend riechende Masse. Ich erhitzte im Vakuum ½ Stunde auf 100°, um eventuell schwer flüchtige Bestandteile zu entfernen. Es hinterblieb aber nur Kohle.

b) Nun setzte ich weitere 5 g Acetat zur Methylierung an (104 ccm Aceton, 50 ccm Methylsulfat, 133 ccm Lauge). Ich methylierte gleich noch einmal in derselben Weise. Ausbeute (nach Umfällen): 2,3 g. Eine Probe 1 Stunde bei 80° im H.V. getrocknet. Methoxyl: 44,2% (0,0386 g Subst., 0,1290 g AgJ).

Ich methylierte noch einmal in derselben Weise. Methoxyl (nach Umfällung): 41,2% (0,0992 g Subst., 0,3088 g AgJ).

Um Zersetzung zu vermeiden, methylierte ich nicht weiter mit Methylsulfat, sondern versuchte jetzt, den Methoxylgehalt durch Behandlung mit Methyljodid und Silberoxyd zu erhöhen. Ich löste in 10 g Methyljodid, gab 6 g Silberoxyd hinzu und kochte 17 Stunden am Rückfluß. Nach Abdampfen des Methyljodids extrahierte ich das Methylprodukt vollständig mit Benzol. Dann filtriert, eingedampft und die Substanz einmal umgefällt. Methoxyl: 45,1% (0,0520 g Subst., 0,1776 g AgJ).

Eine weitere Methylierung in derselben Weise ergab einen Methoxylgehalt von 45,4% (0,0691 g Subst., 0,2375 g AgJ), eine dritte Methylierung 45,5% Methoxyl (0,0950 g Subst., 0,3280 g AgJ). Ich hatte jetzt noch 1,0 g Methylprodukt.

c) Den Rest des Acetats (32 g) methylierte ich jetzt einmal mit Methylsulfat (660 ccm Aceton, 320 ccm Methylsulfat, 850 ccm Lauge). Ausbeute: 21,2 g = 93,6%. Methoxyl: 42,9% (0,0768 g Subst., 0,2500 g

AgJ). Dann methylierte ich anschließend mit Methyljodid (110 g Methyljodid, 90 g Silberoxyd, 15 Stunden am Rückfluß gekocht). Ausbeute: 19,3 g = 85,3% (bezogen auf 32 g). Methoxyl: 45,3% (0,1308 g Subst., 0,4500 g AgJ). Die Substanz hatte also den vollen Methoxylgehalt erreicht. Ich besaß jetzt im ganzen 20,1 g Trimethylasphodelin.

2. Spaltung des Trimethylasphodelins.

Vers. 30. Ich löste das Methylprodukt in 1 l Alkohol, gab 13,5 g Oxalsäure in 360 ccm Wasser hinzu und kochte 20 Stunden am Rückfluß. Dann neutralisierte ich mit Natriumkarbonat, filtrierte und dampfte das Filtrat zur Trockene. Den Rückstand extrahierte ich vollständig erst mit Aceton, dann mit Chloroform. Beide Lösungen vereinigt und eingedampft. Zur Zerstörung eventuell gebildeter Glykoside erhitzte ich den Rückstand 2 Stunden mit 300 ccm 0,25prozentiger Salzsäure auf 80°. Wieder neutralisiert und eingedampft. Den Rückstand mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch 1 : 1 zur Entfernung des Wassers abgedampft; erschöpfend erst mit Aceton, dann mit Chloroform extrahiert. Acetonlösung eingedampft und mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösungen vereinigt und eingedampft. Ausbeute: 19,5 g = 89,2%.

Mit dem Gemisch der Spaltprodukte machte ich eine Aldosebestimmung: 103,3 mg verbrauchten 1,59 ccm n/10 Jodlösung = 14,31 mg Glukose = 13,9% Aldose (bezogen auf Einwaage).

3. Trennung und Reindarstellung der Spaltprodukte.

Vers. 31. Methylierung der Spaltprodukte. Ich löste die Spaltprodukte (19,3 g) in 800 ccm abs. Methanol. Diesen hatte ich vorher über Calciumoxyd, Natrium und Magnesiumspänen entwässert. Dann leitete ich trockenes Chlorwasserstoffgas ein bis zu einer Konzentration von ungefähr 0,25% und ließ die Lösung 42 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Danach betrug der Reduktionswert noch etwa 2% (Einwaage ca. 500 mg). Ich dampfte den Alkohol wieder ab, entwässerte ihn noch einmal über Magnesiumband, leitete wieder Chlorwasserstoffgas ein und ließ 18 Stunden stehen. Jetzt war der Reduktionswert 0 (Einwaage ca. 500 mg, Umschlag beim 2. Tropfen Permanganat). Neutralisiert mit Natriumhydrokarbonat, zur Trockne gedampft und den Salzkuchen vollständig mit Chloroform extrahiert. Mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft.

Vers. 32. Benzoylierung der Spaltprodukte. Ich löste die Methylglykoside in 10 g Pyridin und gab 16 g Benzolchlorid hinzu. 4 Stunden auf 80° erhitzt. Dann mit 1 l Äther versetzt und vom salzsauren Pyridin abfiltriert. Unter Zusatz von 70 ccm Wasser und 5 g Natriumhydrokarbonat eine Stunde geschüttelt. Den Äther abdestilliert und den Rückstand vollständig mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Ausbeute: 26,3 g eines dünnflüssigen, braunen Sirups.

Vers. 33. Hochvakuumdestillation der Spaltprodukte. Das Gemisch der Benzoylverbindungen trennte ich durch Destillation im Hochvakuum. Die einzelnen Fraktionen fing ich in kleinen Reagenzgläsern auf, die sich in einer Waschflasche befanden. Bei Beginn der Destillation gingen Nebel

über, die sich an den Wandungen der Waschflasche und der Reagenzgläser festsetzten. Diese verdichteten sich allmählich zu Tröpfchen, die sich am Boden der Waschflasche ansammelten. So konnte ich etwa 0,1 g davon in reiner Form erhalten (in der unten stehenden Tabelle mit Fraktion 0 bezeichnet. Es gelang mir, den Äthoxylgehalt, die Brechung und den Siedepunkt zu bestimmen. Letzterer betrug 200 bis 210°. Es handelte sich also wahrscheinlich um Benzoesäureäthylester. Besonders die Fraktionen 1 und 2 waren damit verunreinigt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Fraktionen (Fraktion 4 Rückstand):

Frakt.	0	1	2	3	4
Bad	—	95	125	160	—
Siedep.	—	50—60	60	135	—
Druck	0,05	0,05	0,06	0,08 mm	—
Menge	—	2,95	0,66	15,34	4,3 g
n_D	1,5050	1,4741	1,4600	1,4934	—
% OCH_3	28,0[1]	36,1[2]	47,6[3]	35,5[4]	23,3[5]
	29,4[1]	36,7[2]	46,2[3]	35,4[4]	23,1[5]

[1] berechnet auf Äthoxyl; 14,30 mg Subst., 5,14 ccm n/10 Thiosulfat; 28,04 mg, 10,57 ccm.
[2] 30,83 mg Subst., 20,70 ccm Thiosulfat; 18,15 mg, 12,42 ccm.
[3] 17,17 mg Subst., 15,21 ccm Thiosulfat; 23,27 mg, 19,99 ccm.
[4] 23,35 mg Subst., 15,44 ccm Thiosulfat; 27,08 mg, 17,85 ccm.
[5] 16,76 mg Subst., 6,64 ccm Thiosulfat; 20,88 mg, 8,20 ccm.

Vers. 34. Tetramethylfruktose. Diese gewann ich aus den vereinigten Fraktionen 1 und 2 (Vers. 33). Ich löste sie beide in Wasser, wobei der Benzoesäureester ungelöst zurückblieb. Durch Eindampfen der Lösung im Vakuum entfernte ich letzteren. Die eingeengte Lösung sättigte ich mit Natriumkarbonat und extrahierte vollständig mit Chloroform. Die Chloroformlösung mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft.

Hochvakuumdestillation: Bad 80°, Sdp. 67°, Druck 0,05 mm. Destillat farblos, aber etwas trübe. Methoxyl: 55,2 und 55,4% (17,92 mg Subst., 18,42 ccm Thiosulfat; 15,36 mg, 15,83 ccm). Berechnet für Pentamethylfruktose 62,0 %.

Ich löste das Destillat wieder in Wasser, machte zur Entfernung eventuell vorhandener Benzoesäure gegen Phenolphtalein mit Kalilauge eben alkalisch und schüttelte die Lösung wieder vollständig mit Tetrachlorkohlenstoff aus. Mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft.

Hochvakuumdestillation: Bad 90°, Sdp. 64°, Druck 0,05 mm. Destillat farblos und klar (1,16 g). Methoxyl: 59,7 und 60,3% (18,10 mg Subst., 20,13 ccm Thiosulfat; 16,00 mg, 17,96 ccm). Berechnet für Pentamethylfruktose 62,0%.

Zur Entmethylierung am C-Atom 2 kochte ich die Substanz 2 Stunden mit 80 ccm 0,25prozentiger Salzsäure am Rückfluß. Mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht und zur Trockene gedampft. Den Salzkuchen erschöpfend mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft.

Hochvakuumdestillation. Bad 93°, Sdp. 73°, Druck 0,05 mm. Destillat klar und farblos. Methoxyl: 48,5 und 48,5% (25,30 mg Subst., 22,85 ccm n/10 Thiosulfat; 22,84 mg, 20,61 ccm). Berechnet für Tetramethylhexose 52,5%. $n_D = 1{,}4510$. $[\alpha]_D = +21{,}8°$ (c = 1,10; 1 dm; Chlf.). Aldosewert: 0,8% (0,3611 g, 0,37 ccm n/10 Jodlösung, 3 mg Glukose).

Vers. 35. Trimethylhexose. Diese gewann ich aus der Fraktion 3 (Vers. 33). Ich löste sie in 35 ccm abs. Methanol, gab 0,3 g Kalium hinzu und kochte 2 Minuten am Rückfluß. Dann gab ich 500 ccm Wasser hinzu und dampfte im Vakuum auf die Hälfte ein. Die eingeengte Lösung mit Natriumkarbonat gesättigt und vollständig mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft.

Hochvakuumdestillation: Bad 110°, Sdp. 95°, Druck 0,06 mm. Destillat klar und farblos. Methoxyl: 48,2 und 48,4% (26,13 mg Subst., 23,45 ccm n/10 Thiosulfat; 16,44 mg, 14,82 ccm). Berechnet für Tetramethylhexose 52,5%. Ausbeute 8,4 g, theor. 10,9 g.

Trotz nochmaliger Destillation änderte sich der Methoxylgehalt nicht.

Die Entmethylierung erfolgte wie in Vers. 34.

Hochvakuumdestillation: Bad 140°, Sdp. 130°, Druck 0,06 mm. Destillat gelb und etwas trübe. Bei nochmaliger Destillation erhielt ich ebenfalls kein klares Destillat. Methoxyl: 41,5 und 41,6% (25,34 mg Subst., 19,60 ccm n/10 Thiosulfat; 27,38 mg, 21,19 ccm). Berechnet für Trimethylhexose 41,9%. $n_D = 1{,}4647$. $[\alpha]_D = +58{,}8° \rightarrow +52{,}2°$ (24 Std.; c = 1,36; 2 dm; Chlf.). Aldosewert 16,4% (0.1343 g, 2,68 ccm n/10 Jodlösung, 22,05 mg Glukose).

Vers. 36. Dimethylfruktose. Den Rückstand (Fraktion 4, Vers. 33) entbenzoylierte ich wie die Tetramethylbenzoylhexose (Vers. 35).

Hochvakuumdestillation: Bad 185°, Sdp. 145°, Druck 0,05 mm. Destillat braun und klar. Ausbeute 0,4 g, theor. 2,0 g. Methoxyl: 40,6 und 40,4% (19,07 mg Subst., 14,40 ccm n/10 Thiosulfat; 20,87 mg, 15,71 ccm). Berechnet für Trimethylhexose 41,9%.

Die Entmethylierung erfolgte wie im Vers. 34. Ausbeute 0,2 g. Ich destillierte nicht im Hochvakuum, weil sonst Zersetzung zu befürchten war, denn das Dimethylmethylfruktosid siedete ja erst bei 145°. Methoxyl: 30,0% (14,45 mg Subst., 8,06 ccm n/10 Thiosulfat). Berechnet für Dimethylfruktose 29,8%. $n_D = 1{,}4932$. $[\alpha]_D = +19{,}6°$ (c = 0,51; 1 dm; Chlf.). Aldosewert 1% (0,0230 g, 0,03 ccm n/10 Jodlösung, 0,03 mg Glukose).

Vers. 37. Versuch einer Aufspaltung der Trimethylhexose in Aldose und Ketose. Ich methylierte die Trimethylhexose (1,7 g) wie bei der Methylierung der Spaltprodukte beschrieben ist (Vers. 31). Die methylierte Trimethylhexose nahm ich in Wasser auf und extrahierte die Lösung vollständig mit Chloroform. Hierbei sollte eine eventuelle Trennung so erfolgen, daß die nicht methylierte Glukose in der wäßrigen Lösung blieb und die methylierte Fruktose vom Chloroform aufgenommen wurde. Ich dampfte beide Lösungen zur Trockne und erhielt aus der wäßrigen Lösung 0,3 g Substanz (A) und aus der Chloroformlösung 0,8 g (B).

Die spez. Drehungen der beiden Substanzen betrugen:

A: +22,8° (c = 1,75; 1 dm; Chlf.); B: +33,2° (c = 2,14; 1 dm; Chlf.).
und die Aldosewerte:

A: 19,0% (0,0801 g, 1,68 ccm n/10 Jodlösung, 15,21 mg Glukose).
B: 10,3% (0,1561 g, 1,79 ccm n/10 Jodlösung, 16,11 mg Glukose).

LITERATURVERZEICHNIS.

1. *Fr. Auerbach* und *E. Bodländer:* Z. ang. Ch. 36, 602 (1923).
2. *D. J. Bell:* Bioch. J. 29, 2031 (1935).
3. *H. Belval:* C. r. 193, 891 (1931).
4. *H. Colin* und *Ch. Neyron:* C. r. 185, 1604 (1927).
5. — Bull., Serie 4, 49, 1542 (1931).
6. *A. af Ekenstam:* B. 69, 553 (1936).
7. *K. Fredenhagen:* A. 523, 30 (1936).
8. *W. N. Haworth:* J. chem. Soc. 117, 199 (1920).
9. *W. N. Haworth* und *J. G. Mitchell:* J. chem. Soc. 123, 301 (1923).
10. *W. N. Haworth* und *A. Learner:* J. chem. Soc. 130, 619 (1928).
11. *W. N. Haworth* und *H. R. L. Streight:* Helv. 15, 609 (1928).
12. *W. N. Haworth, E. L. Hirst* und *S. W. Challinor:* J. chem. Soc. 136, 676 (1934).
13. *W. N. Haworth, E. L. Hirst* und *E. Oliver:* J. chem. Soc. 136, 1917 (1934).
14. *W. N. Haworth:* M. 69, 314 (1936).
15. *J. C. Irvine* und *T. N. Montgomery:* Am. Soc. 55, 1988 (1933).
16. *H. Knoop:* Dissertation (Hamburg 1932).
17. — A. 520, 34 (1935).
18. *K. Koenig:* Dissertation (Hamburg 1935).
19. *M. Y. Liu:* Dissertation (Hamburg 1934).
20. *W. Loop:* Dissertation (Hamburg 1936).
21. *C. Neyron:* Bull. Sciences pharm. 37, 538, 603 (1931); 38, 38 (1931).
22. *W. H. Oldham:* Am. Soc. 56, 1360 (1934).
23. *H. H. Schlubach* und *K. Moog:* B. 56, 1957 (1923).
24. *H. H. Schlubach, H. Knoop* und *M. Y. Liu:* A. 504, 30 (1933).
25. *H. H. Schlubach* und *K. Koenig:* A. 514, 182 (1934).
26. *G. Zemplén* und *E. Pascu:* B. 62, 1613 (1929).

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 29. Dezember 1911 als Sohn des Gärtners Gustav Lendzian und seiner Ehefrau Rudolfine, geb. Vierkant, in Allermöhe geboren, besuchte am selben Orte von 1918 bis 1922 die Volksschule und kam anschließend auf die Hansaschule (Oberrealschule) in Bergedorf, die ich Ostern 1930 mit dem Reifezeugnis verließ. Darauf begann ich in Hamburg Chemie zu studieren, unterbrach mein Studium im Wintersemester 1931/32 und bestand 1933 und 1935 die beiden Verbandsexamina. Anschließend führte ich die vorliegende Arbeit aus.

Ich besuchte die Vorlesungen folgender Dozenten: Rabe, Remy, Schlubach, Janßen, Kindler, Rose, Winkler, Koch, Minkowski, Wagner und Harteck.

Herbert Lendzian.